

Docket No. 211787US0

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Akira MORIKAWA, et al.

GAU:

EXAMINER:

SERIAL NO: NEW APPLICATION

FILED: HEREWITH

FOR: COMPOSITE OXIDE, PROCESS FOR PRODUCING THE SAME, CATALYST FOR PURIFYING EXHAUST GAS, AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

REQUEST FOR PRIORITY

ASSISTANT COMMISSIONER FOR PATENTS  
WASHINGTON, D.C. 20231

SIR:

- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number, filed, is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Provisional Application Serial Number, filed, is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e).
- ☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

COUNTRY

JAPAN

JAPAN

JAPAN

JAPAN

JAPAN

APPLICATION NUMBER

2000-227183

2000-379295

2000-394738

2001-061422

2001-164444

MONTH/DAY/YEAR

July 27, 2000

December 13, 2000

December 26, 2000

March 6, 2001

May 31, 2001

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

☒ are submitted herewith

☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

☐ were filed in prior application Serial No. filed

☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number .  
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and

(B) Application Serial No.(s)

☐ are submitted herewith

☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee



22850

Tel. (703) 413-3000  
Fax. (703) 413-2220  
(OSMMN 10/98)

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,  
MAIER & NEUSTADT, P.C.

Norman F. Oblon

Registration No. 24,618

C. Irvin McClelland  
Registration Number 21,124

#7  
JCE79 U.S. PTO  
09/911489  
07/25/01

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

JCE79 U.S. PTO  
09/911489  
07/25/01

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2001年 5月31日

出 願 番 号

Application Number:

特願2001-164444

出 願 人

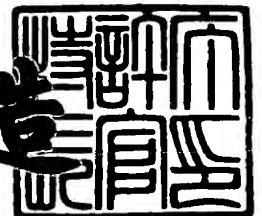
Applicant(s):

株式会社豊田中央研究所

2001年 6月19日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3057310

【書類名】	特許願
【整理番号】	P000012074
【提出日】	平成13年 5月31日
【あて先】	特許庁長官 及川 耕造 殿
【国際特許分類】	B01D 53/34 C04B 35/10
【発明の名称】	複合酸化物とその製造方法及び排ガス浄化用触媒とその製造方法
【請求項の数】	37
【発明者】	
【住所又は居所】	愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道4 1番地の1 株式会社豊田中央研究所内
【氏名】	森川 彰
【発明者】	
【住所又は居所】	愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道4 1番地の1 株式会社豊田中央研究所内
【氏名】	畑中 美穂
【発明者】	
【住所又は居所】	愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道4 1番地の1 株式会社豊田中央研究所内
【氏名】	今川 晴雄
【発明者】	
【住所又は居所】	愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道4 1番地の1 株式会社豊田中央研究所内
【氏名】	須田 明彦
【発明者】	
【住所又は居所】	愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道4 1番地の1 株式会社豊田中央研究所内
【氏名】	▲高▼橋 直樹

【特許出願人】

【識別番号】 000003609  
【氏名又は名称】 株式会社豊田中央研究所  
【代表者】 高橋 理一

【代理人】

【識別番号】 100081776  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 大川 宏  
【電話番号】 (052)583-9720

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2000-227183  
【出願日】 平成12年 7月27日

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2000-379295  
【出願日】 平成12年12月13日

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2000-394738  
【出願日】 平成12年12月26日

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2001- 61422  
【出願日】 平成13年 3月 6日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 009438  
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1  
【物件名】 図面 1  
【物件名】 要約書 1  
【包括委任状番号】 9102997

特 2 0 0 1 - 1 6 4 4 4 4

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 複合酸化物とその製造方法及び排ガス浄化用触媒とその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 平均直径50nm以下の微粒子状をなす複数種の金属元素の酸化物が凝集した平均粒径が $20\mu\text{m}$ 以下の凝集粒子からなり、該凝集粒子は表面と内部とで金属元素の分布が異なることを特徴とする複合酸化物。

【請求項 2】 前記複数種の金属元素は、Ce及びZrの少なくとも一方とAlであることを特徴とする請求項 1 に記載の複合酸化物。

【請求項 3】  $\text{CeO}_2$ 及び $\text{ZrO}_2$ は少なくとも一部が固溶体となっていることを特徴とする請求項 2 に記載の複合酸化物。

【請求項 4】 前記複数種の金属元素は、Al、Zr及びTiであることを特徴とする請求項 1 に記載の複合酸化物。

【請求項 5】  $\text{ZrO}_2$ 及び $\text{TiO}_2$ は少なくとも一部が固溶体となっていることを特徴とする請求項 4 に記載の複合酸化物。

【請求項 6】 前記凝集粒子はさらに希土類元素酸化物を含み、該希土類元素酸化物の70mol%以上が  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 中に固溶していることを特徴とする請求項 2 及び請求項 4 のいずれかに記載の複合酸化物。

【請求項 7】 前記複数種の金属元素は、Al、Ce、Zr、Y、Si、Ti、Mg及びPrから選ばれる少なくとも2種であることを特徴とする請求項 1 に記載の複合酸化物。

【請求項 8】  $\text{CeO}_2$ 中への $\text{Y}_2\text{O}_3$ の固溶率が10モル%以下であり、 $\text{ZrO}_2$ への $\text{Y}_2\text{O}_3$ の固溶率が90モル%以上であることを特徴とする請求項 7 に記載の複合酸化物。

【請求項 9】 前記凝集粒子はさらに $\text{Y}_2\text{O}_3$ を除く希土類元素酸化物を含み、該希土類元素酸化物の70mol%以上が  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 中に固溶していることを特徴とする請求項 7 に記載の複合酸化物。

【請求項10】 前記希土類元素酸化物は  $\text{La}_2\text{O}_3$ であることを特徴とする請求項 6 及び請求項 9 のいずれかに記載の複合酸化物。

【請求項11】 平均直径50nm以下の第1酸化物相の微粒子と該第1酸化物相とは異なる平均直径50nm以下の第2酸化物相の微粒子とが凝集した平均粒径が20  $\mu$  m以下の凝集粒子よりなり、該第1酸化物相からなる微粒子はアスペクト比30以下の結晶を形成しており、かつ該第2酸化物相からなる微粒子と互いに高分散して該凝集粒子を構成していることを特徴とする複合酸化物。

【請求項12】 前記第1酸化物相及び前記第2酸化物相とは異なる第3酸化物相の微粒子をさらに含むことを特徴とする請求項11に記載の複合酸化物。

【請求項13】 平均直径が100nm以下の第1酸化物相の微粒子と該第1酸化物相とは異なる平均直径が30nm以下の第2酸化物相の微粒子とが凝集した平均粒径が20  $\mu$  m以下の凝集粒子よりなり、該第1酸化物相からなる微粒子は粒子間に中心細孔径5～20nmの細孔を有しかつ該細孔は中心細孔径 $\pm 2$  nmの範囲に全細孔の50%以上を占め、該第2酸化物相からなる微粒子の大部分は該細孔内に分散していることを特徴とする複合酸化物。

【請求項14】 前記第1酸化物相及び前記第2酸化物相とは異なる第3酸化物相の微粒子をさらに含み、該第3酸化物相の微粒子は大部分が前記細孔内に分散していることを特徴とする請求項13に記載の複合酸化物。

【請求項15】 前記第1酸化物相、前記第2酸化物相及び前記第3酸化物相を構成する金属元素は、Al, Ce, Zr, Ti, Mg, La, Pr及びSiから選ばれる少なくとも2種であることを特徴とする請求項11～14のいずれかに記載の複合酸化物。

【請求項16】 大気中にて700℃で5時間焼成した後の各酸化物の結晶子径が10nm以下となる特性を有することを特徴とする請求項11～15のいずれかに記載の複合酸化物。

【請求項17】 請求項1～請求項16の少なくとも一つに記載の複合酸化物に触媒金属を担持してなることを特徴とする排ガス浄化用触媒。

【請求項18】 担体基材と、請求項11又は請求項13に記載の第1酸化物相を含む第1担体と該第1担体に担持された触媒金属とよりなり該担体基材の表面に形成された第1触媒層と、請求項11又は請求項13に記載の第2酸化物相を含む第2担体と該第2担体に担持された触媒金属とよりなり該第1触媒層の上表面に形成された第2触媒層と、を含む排ガス浄化用触媒であって、

該第 1 担体及び該第 2 担体の少なくとも一方には、複数種の金属元素の酸化物が平均直径50nm以下の微粒子として分散してなり表面と内部とで金属元素の分布が異なる平均粒径が $20\mu\text{m}$ 以下の凝集粒子を含むことを特徴とする排ガス浄化用触媒。

【請求項19】 前記第 1 担体及び前記第 2 担体の少なくとも一方に含まれる前記凝集粒子を構成する金属元素は、Al, Ce, Zr, Ti, Mg, La, Pr及びSiから選ばれる少なくとも 2 種であることを特徴とする請求項18に記載の排ガス浄化用触媒。

【請求項20】 前記凝集粒子は前記第 1 担体に含まれていることを特徴とする請求項19に記載の排ガス浄化用触媒。

【請求項21】 前記凝集粒子の内部には $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 固溶体が含まれていることを特徴とする請求項19及び請求項20のいずれかに記載の排ガス浄化用触媒。

【請求項22】 前記凝集粒子の表面には  $\text{La}_2\text{O}_3$ で安定化された  $\text{Al}_2\text{O}_3$ が含まれていることを特徴とする請求項19～21のいずれかに記載の排ガス浄化用触媒。

【請求項23】 前記第 2 担体には中空状  $\text{Al}_2\text{O}_3$ が含まれていることを特徴とする請求項19～22のいずれかに記載の排ガス浄化用触媒。

【請求項24】 担体基材の表面に形成された担体層と、該担体層に担持された触媒金属とよりなる排ガス浄化用触媒において、

該担体層には、複数種の金属元素の酸化物が平均直径50nm以下の微粒子として分散してなり表面と内部とで金属元素の分布が異なる平均粒径が $20\mu\text{m}$ 以下の凝集粒子とゼオライト粒子とを含むことを特徴とする排ガス浄化用触媒。

【請求項25】 担体基材の表面に形成された担体層と、該担体層に担持された触媒金属とよりなる排ガス浄化用触媒において、

該担体層は、ゼオライト粒子を含む下層と、該下層の表面に形成され複数種の金属元素の酸化物が平均直径50nm以下の微粒子として分散してなり表面と内部とで金属元素の分布が異なる平均粒径が $20\mu\text{m}$ 以下の凝集粒子を含む上層との少なくとも二層構造をなすことを特徴とする排ガス浄化用触媒。

【請求項26】 前記凝集粒子はAl, Si及びTiから選ばれる少なくとも一種の酸化物と、Ce及びPrから選ばれる少なくとも一種の酸化物とを含むことを特徴と

する請求項24及び請求項25のいずれかに記載の排ガス浄化用触媒。

【請求項27】 前記凝集粒子はLa, Nd, Mg及びCaから選ばれる少なくとも一種の金属の酸化物をさらに含むことを特徴とする請求項26に記載の排ガス浄化用触媒。

【請求項28】 前記触媒金属は前記凝集粒子に担持されていることを特徴とする請求項24～27のいずれかに記載の排ガス浄化用触媒。

【請求項29】 前記凝集粒子は、大気中にて 700℃で5時間の焼成後にも酸化物の結晶子径が10nm以下である特性を有することを特徴とする請求項24～28のいずれかに記載の排ガス浄化用触媒。

【請求項30】 金属の酸塩の水溶液を複数種類用意し、該酸塩の全量を中和可能なアルカリ水溶液中に複数種の該酸塩の水溶液を逐次添加して沈殿物を生成し、該沈殿物を焼成することを特徴とする複合酸化物の製造方法。

【請求項31】 逐次生成された前記沈殿物を、水又は水を含む溶液を分散媒とした懸濁状態または系内に水が十分に存在する状態で熟成処理を行うことを特徴とする請求項30に記載の複合酸化物の製造方法。

【請求項32】 金属の酸塩の水溶液を複数種類用意し、それぞれの該酸塩の溶液とアルカリ溶液とを混合してそれぞれ沈殿を形成し、それらの沈殿を混合した沈殿物を焼成することを特徴とする複合酸化物の製造方法。

【請求項33】 形成されたそれぞれの該沈殿の少なくとも一つを水又は水を含む溶液を分散媒とした懸濁状態または系内に水が十分に存在する状態で熟成処理を行い、それらの沈殿を混合した沈殿物を焼成することを特徴とする請求項32に記載の複合酸化物の製造方法。

【請求項34】 金属の酸塩の水溶液を複数種類用意し、そのうち少なくとも一種の該酸塩の溶液とアルカリ溶液とを混合して沈殿を形成し、該沈殿の少なくとも一つを水又は水を含む溶液を分散媒とした懸濁状態または系内に水が十分に存在する状態で熟成処理を行い、その後残りの該酸塩の溶液を加えてさらに沈殿を形成し、次いで得られた沈殿物を焼成することを特徴とする複合酸化物の製造方法。

【請求項35】 金属の酸塩の水溶液を複数種類用意し、そのうち少なくとも

一種の該酸塩の溶液とアルカリ溶液とを混合して沈殿を形成し、該沈殿の少なくとも一つを水又は水を含む溶液を分散媒とした懸濁状態または系内に水が十分に存在する状態で熟成処理を行い、その後残りの該酸塩の溶液を加えてさらに沈殿を形成し、水又は水を含む溶液を分散媒とした懸濁状態または系内に水が十分に存在する状態で熟成処理を行った後に得られた沈殿物を焼成することを特徴とする複合酸化物の製造方法。

【請求項36】 沈殿を形成する過程において、常に 1000/秒以上のせん断速度で攪拌することを特徴とする請求項30～35のいずれかに記載の複合酸化物の製造方法。

【請求項37】 請求項30～36のいずれかに記載の金属の酸塩の水溶液の少なくとも一種には貴金属が含まれていることを特徴とする排ガス浄化用触媒の製造方法。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

##### 【発明の属する技術分野】

本発明は、排ガス浄化用触媒の担体として有用な複合酸化物とその製造方法、及びこの複合酸化物を担体とする排ガス浄化用触媒とその製造方法に関する。

##### 【0002】

##### 【従来の技術】

従来より自動車の排ガス浄化用触媒として、排ガス中のCO及びHCの酸化とNO<sub>x</sub>の還元とを同時に行って浄化する三元触媒が用いられている。このような三元触媒としては、例えばコーディエライトなどからなる耐熱性ハニカム基材に  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> からなる担体層を形成し、その担体層に白金 (Pt) やロジウム (Rh) などの触媒金属を担持させたものが広く知られている。

##### 【0003】

ところで排ガス浄化触媒に用いられる担体の条件としては、比表面積が大きく耐熱性が高いことが挙げられ、一般には Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>などが用いられることが多い。また酸素吸蔵放出能をもつCeO<sub>2</sub>を併用することで、排ガスの雰囲気変動を緩和することも行われている。さらに、CeO<sub>2</sub>をZrO<sub>2</sub>との複合酸化物と

することで、 $\text{CeO}_2$ の酸素吸蔵放出能の耐久性を向上できることも知られている。

【0004】

ところが従来の排ガス浄化用触媒では、 $800^\circ\text{C}$ を超えるような高温にさらされると、シンタリングによる担体の比表面積の低下、触媒金属の粒成長が生じ、さらには $\text{CeO}_2$ のもつ酸素吸蔵放出能も低下するために、浄化性能が著しく低下するという不具合があった。

【0005】

また近年の排ガス規制の強化により、エンジン始動からごく短い時間にも排ガスを浄化する必要性がきわめて高くなっている。そのためには、より低温で触媒を活性化し、排出規制成分を浄化しなければならない。中でもPtを $\text{CeO}_2$ に担持した触媒は、低温からCOを浄化する性能に長けている。このような触媒を用いれば、COが低温で着火されることによってPtのCO吸着被毒が緩和され、HCの着火性が向上する。また、これによって触媒表面の暖機が促進されるため、低温域からHCを浄化することができる。さらに、この触媒では、水性ガスシフト反応によって低温域で $\text{H}_2$ が生成されるため、その $\text{H}_2$ と $\text{NO}_x$ との反応により低温域から $\text{NO}_x$ を還元浄化することができる。

【0006】

しかし従来の $\text{CeO}_2$ にPtなどを担持した触媒においては、実際の排ガス中における耐久性に乏しく、熱によって $\text{CeO}_2$ がシンタリングしてしまい実用的ではない。実際の排ガス中で使用するためには、 $\text{CeO}_2$ の性質を失うことなく耐熱性を向上させる必要がある。また $\text{CeO}_2$ のシンタリングに伴ってPtに粒成長が生じ、活性が低下する場合があるため、担体上のPtの安定化が求められている。

【0007】

また担体に $\text{CeO}_2$ を含む三元触媒でも、高温にさらされると $\text{CeO}_2$ によって発現される酸素吸蔵放出能が低下する。これは $\text{CeO}_2$ のシンタリング及び担持されている貴金属の粒成長と、貴金属の酸化、Rhの $\text{CeO}_2$ への固溶などが原因である。そして酸素吸蔵放出能が低い（ $\text{CeO}_2$ 量が少ない）触媒においては、貴金属が変動する雰囲気さらされやすく、貴金属の劣化（凝集や固溶）がさらに促進されてしまう。

## 【 0 0 0 8 】

そこで特開平4-4043号公報には、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CeO}_2$ 及び $\text{ZrO}_2$ の複合酸化物からなる複合酸化物担体に触媒金属を担持した排ガス浄化用触媒が開示されている。そして、このような複合酸化物担体に任意の触媒金属を担持した触媒は、 $850^\circ\text{C}$ の高温焼成を行った後でも高い浄化性能を有し、同公報にはその理由として $\text{CeO}_2$ の酸素吸蔵放出能の低下が抑制されるからと記載されている。また特開平7-300315号公報には、帯電粒子 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) を加えることによってCe及びZrイオンを沈殿させて形成された酸化物担体の開示がある。

## 【 0 0 0 9 】

このような複合酸化物担体は、アルコキシド法、共沈法などにより複数の金属元素を含む酸化物前駆体を調製し、それを焼成することで製造されている。中でも共沈法は、アルコキシド法などに比べて原料コストが安価であるため、得られる複合酸化物も安価となる利点があり、複合酸化物の製造に広く用いられている。

## 【 0 0 1 0 】

例えば特開平9-141098号公報には、Rhを触媒金属とし、Mg, Ca, Sr, Ba, Y及びLaから選ばれる金属の水溶性塩とZrの水溶性塩との混合水溶液から共沈させ、それを焼成してなる複合酸化物から構成された触媒成分担持層をもつ排ガス浄化用触媒が記載されている。このような複合酸化物担体とすることにより、Rhの高温耐久性と触媒活性が向上し、高温耐久後の低温活性や浄化性能が著しく向上する。

## 【 0 0 1 1 】

またRhは還元活性に優れているため、酸化活性の高いPtと共に排ガス浄化用触媒には必須の触媒金属である。しかし上記したような複合酸化物担体にPtとRhを担持した触媒では、Ptの粒成長は抑制されるものの、高温酸化雰囲気においてRhと $\text{CeO}_2$ との固相反応が生じてRhが失活するという不具合は依然として残っている。

## 【 0 0 1 2 】

一方、特許第 2893648号には、共沈法によって製造されたアルミナとランタニ

ドオキサイドの混合物であり、かつ細孔の20～30%が 400Å以下である多孔性微粒子を含む担体を用いた触媒が報告されている。この多孔性微粒子は耐熱性に優れているので、貴金属の粒成長を抑制することができ、Rhとの固相反応も生じない。

## 【0013】

また特許第253516号公報などには、コート層を二層構造とし、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ にPtを担持した触媒層を下層に、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ と $\text{ZrO}_2$ よりなる担体にRhを担持した触媒層を上層に形成した排ガス浄化用触媒が開示されている。このような複数の触媒層をもつ構成とすることにより、各層の機能分担をより効率よく行わせることができ、活性が向上するとともに相互作用による触媒金属の粒成長などの不具合を抑制することができる。

## 【0014】

一方、ゼオライトはHC吸着能を有している。そこで担体にゼオライトを用いることによって低温域ではHCを吸着して排出を抑制し、触媒金属が活性温度以上となった高温域でゼオライトから放出されたHCを酸化することで、低温から高温までHCの浄化率を向上させることが知られている。したがってゼオライトと $\text{CeO}_2$ などを併用した担体を用いれば、HC吸着能に加えて酸素吸蔵放出能も発現されるため、雰囲気変動の調整によってHCの浄化率がさらに向上することが期待される。

## 【0015】

さらに近年、希薄燃焼ガソリンエンジンからの排ガスを浄化する触媒として、 $\text{NO}_x$  吸蔵還元型触媒が実用化されている。この $\text{NO}_x$  吸蔵還元型触媒は、アルカリ金属、アルカリ土類金属などの $\text{NO}_x$  吸蔵材と貴金属を $\text{Al}_2\text{O}_3$ などの多孔質担体に担持したものである。この $\text{NO}_x$  吸蔵還元型触媒では、空燃比を燃料リーン側からパルス状に燃料ストイキ～リッチ側となるように制御することにより、リーン側では $\text{NO}_x$  が $\text{NO}_x$  吸蔵材に吸蔵される。そして吸蔵された $\text{NO}_x$  はストイキ～リッチ側で放出され、貴金属の触媒作用によりHCやCOなどの還元性成分と反応して浄化される。したがって、リーン側においても $\text{NO}_x$  の排出が抑制されるので、全体として高い $\text{NO}_x$  浄化能が発現する。

## 【0016】

ところが排ガス中には、燃料中に含まれる硫黄（S）が燃焼して生成した $\text{SO}_2$ が含まれ、それが酸素過剰雰囲気中で貴金属により酸化されて $\text{SO}_3$ となる。そしてこれが排ガス中に含まれる水蒸気により容易に硫酸となり、これらが $\text{NO}_x$ 吸蔵材と反応して亜硫酸塩や硫酸塩が生成し、これにより $\text{NO}_x$ 吸蔵材が被毒劣化することが明らかとなった。この現象は硫黄被毒と称されている。また、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ などの多孔質担体は $\text{SO}_x$ を吸着しやすいという性質があることから、上記硫黄被毒が促進されるという問題があった。そして、このように $\text{NO}_x$ 吸蔵材が亜硫酸塩や硫酸塩となると、もはや $\text{NO}_x$ を吸蔵することができなくなり、その結果上記触媒では、耐久後の $\text{NO}_x$ 浄化能が低下するという不具合があった。

## 【0017】

そこで $\text{TiO}_2$ などの酸性度の大きな酸化物を用いることが考えられる。 $\text{TiO}_2$ は $\text{Al}_2\text{O}_3$ に比べて酸性度が大きいため、 $\text{SO}_x$ との親和性が低くなる結果、 $\text{NO}_x$ 吸蔵材の硫黄被毒を抑制することが可能となる。

## 【0018】

## 【発明が解決しようとする課題】

ところで近年の排ガス規制の強化、あるいは高速走行の増加などにより、排ガス温度はきわめて高くなり、さらなる耐熱性の向上が求められている。また燃料中の硫黄成分が燃焼して生成した $\text{SO}_x$ が担体上に吸着し、触媒金属を覆うことによる浄化能の低下現象（触媒金属の硫黄被毒）も問題となっている。

## 【0019】

しかし複合酸化物を担体とした従来の排ガス浄化用触媒では、耐熱性や耐硫黄被毒性に限界があった。これは、各金属酸化物の特性が十分に発現されていないところにあると考えられる。

## 【0020】

例えば特開平4-4043号公報に記載の排ガス浄化用触媒では、1000℃以上の高温域で長時間使用した場合には、 $\text{CeO}_2$ 及び $\text{ZrO}_2$ ばかりでなく、主として耐熱性を担う成分である $\text{Al}_2\text{O}_3$ の粒成長が著しい。したがってこの担体上に担持された触媒金属も粒成長しやすいという不具合があり、耐久性が期待されたほどに向上しないという問題がある。

## 【0021】

また $\text{TiO}_2$ は耐硫黄被毒性に優れているが、単独では初期の浄化活性が不足する。そこで $\text{TiO}_2$ と $\text{Al}_2\text{O}_3$ などとの複合酸化物を用いることが考えられる。このような複合酸化物を担体とした触媒は耐硫黄被毒性に優れ、かつ高比表面積を有している。ところがこの複合酸化物でも、耐熱性を担う成分である $\text{Al}_2\text{O}_3$ の粒成長が著しいという不具合があった。

## 【0022】

本発明はこのような事情に鑑みてなされたものであり、耐熱性をさらに向上させるとともに、複合酸化物を構成する各金属酸化物の特徴が最大に発現され、排ガス浄化用触媒の担体として有用な複合酸化物を提供することを主たる目的とする。

## 【0023】

## 【課題を解決するための手段】

上記課題を解決する本発明の複合酸化物の特徴は、平均直径50nm以下の微粒子状をなす複数種の金属元素の酸化物が凝集した平均粒径が $20\mu\text{m}$ 以下の凝集粒子からなり、凝集粒子は表面と内部とで金属元素の分布が異なることにある。

## 【0024】

また本発明のもう一つの複合酸化物の特徴は、平均直径50nm以下の第1酸化物相の微粒子と第1酸化物相とは異なる平均直径50nm以下の第2酸化物相の微粒子とが凝集した平均粒径が $20\mu\text{m}$ 以下の凝集粒子よりなり、第1酸化物相からなる微粒子はアスペクト比30以下の結晶を形成しており、かつ第2酸化物相からなる微粒子と互いに高分散して凝集粒子を構成していることにある。

## 【0025】

さらにもう一つの本発明の複合酸化物の特徴は、平均直径が100nm以下の第1酸化物相の微粒子と第1酸化物相とは異なる平均直径が30nm以下の第2酸化物相の微粒子とが凝集した平均粒径が $20\mu\text{m}$ 以下の凝集粒子よりなり、第1酸化物相からなる微粒子は粒子間に5～20nmの細孔を有しかつ該細孔は中心細孔径 $\pm 2\text{nm}$ の範囲に全細孔の50%以上を占め、第2酸化物相からなる微粒子の大部分は該細孔内に分散していることにある。

【 0 0 2 6 】

そして本発明の一つの排ガス浄化用触媒の特徴は、上記複合酸化物に触媒金属を担持してなることにある。

【 0 0 2 7 】

本発明の排ガス浄化用触媒は、均一な担体層をもつ構成としてもよいし、担体種が異なる二層構造の担体層とすることもできる。後者のような本発明の排ガス浄化用触媒の特徴は、担体基材と、請求項11又は請求項13に記載の第1酸化物相を含む第1担体と第1担体に担持された触媒金属とよりなり担体基材の表面に形成された第1触媒層と、請求項11又は請求項13に記載の第2酸化物相を含む第2担体と第2担体に担持された触媒金属とよりなり第1触媒層の上表面に形成された第2触媒層と、を含む排ガス浄化用触媒であって、第1担体及び第2担体の少なくとも一方には、複数種の金属元素の酸化物が平均直径50nm以下の微粒子として分散してなり表面と内部とで金属元素の分布が異なる平均粒径が20  $\mu$  m以下の凝集粒子を含むことにある。

【 0 0 2 8 】

また担体層にゼオライトを含むことも好ましく、このような本発明の排ガス浄化用触媒の特徴は、担体基材の表面に形成された担体層と、担体層に担持された触媒金属とよりなる排ガス浄化用触媒において、担体層には、複数種の金属元素の酸化物が平均直径50nm以下の微粒子として分散してなり表面と内部とで金属元素の分布が異なる平均粒径が20  $\mu$  m以下の凝集粒子とゼオライト粒子とを含むことにある。

【 0 0 2 9 】

さらに二層構造の触媒の一方の層にゼオライトを含むことも好ましく、このような本発明の排ガス浄化用触媒の特徴は、担体基材の表面に形成された担体層と、担体層に担持された触媒金属とよりなる排ガス浄化用触媒において、担体層は、ゼオライト粒子を含む下層と、下層の表面に形成され複数種の金属元素の酸化物が平均直径50nm以下の微粒子として分散してなり表面と内部とで金属元素の分布が異なる平均粒径が20  $\mu$  m以下の凝集粒子を含む上層との少なくとも二層構造をなすことにある。

【 0 0 3 0 】

本発明の複合酸化物を製造できる本発明の製造方法の特徴は、金属の酸塩の水溶液を複数種類用意し、酸塩の全量を中和可能なアルカリ水溶液中に複数種の酸塩の水溶液を逐次添加して沈殿物を生成し、沈殿物を焼成することにある。

【 0 0 3 1 】

逐次生成された沈殿物を、水又は水を含む溶液を分散媒とした懸濁状態または系内に水が十分に存在する状態で熟成処理を行うことが望ましい。

【 0 0 3 2 】

また本発明のもう一つの製造方法の特徴は、金属の酸塩の水溶液を複数種類用意し、それぞれの酸塩の溶液とアルカリ溶液とを混合してそれぞれ沈殿を形成し、それらの沈殿を混合した沈殿物を焼成することにある。この方法の場合にも、形成されたそれぞれの沈殿の少なくとも一つを水又は水を含む溶液を分散媒とした懸濁状態または系内に水が十分に存在する状態で熟成処理を行い、それらの沈殿を混合した沈殿物を焼成することが望ましい。

【 0 0 3 3 】

さらにもう一つの本発明の製造方法の特徴は、金属の酸塩の水溶液を複数種類用意し、そのうち少なくとも一種の該酸塩の溶液とアルカリ溶液とを混合して沈殿を形成し、沈殿の少なくとも一つを水又は水を含む溶液を分散媒とした懸濁状態または系内に水が十分に存在する状態で熟成処理を行い、その後残りの酸塩の溶液を加えてさらに沈殿を形成し、次いで得られた沈殿物を焼成することにある。

【 0 0 3 4 】

そしてさらにもう一つの本発明の製造方法の特徴は、金属の酸塩の水溶液を複数種類用意し、そのうち少なくとも一種の酸塩の溶液とアルカリ溶液とを混合して沈殿を形成し、沈殿の少なくとも一つを水又は水を含む溶液を分散媒とした懸濁状態または系内に水が十分に存在する状態で熟成処理を行い、その後残りの酸塩の溶液を加えてさらに沈殿を形成し、水又は水を含む溶液を分散媒とした懸濁状態または系内に水が十分に存在する状態で熟成処理を行った後に得られた沈殿物を焼成することにある。

【0035】

なお上記した本発明の製造方法においては、沈殿を形成する過程において、常に 1000/秒以上のせん断速度で攪拌することが望ましい。

【0036】

また本発明の排ガス浄化用触媒の製造方法の特徴は、上記した本発明の製造方法に記載の金属の酸塩の水溶液の少なくとも一種に貴金属が含まれていることにある。

【0037】

【発明の実施の形態】

複数種の金属元素としてはAl, Ce, Zr, Y, Si, Ti, Mg及びPrから選択することができる。

【0038】

本発明の複合酸化物では、平均粒径が $20\mu\text{m}$ 以下の凝集粒子中に複数種の金属元素の酸化物が平均直径50nm以下の微粒子として分散している。したがって複数種の酸化物微粒子は互いに高分散状態であり、異種の酸化物微粒子が相互に介在しているため同種の酸化物微粒子どうしのシンタリングが抑制され耐熱性が向上する。

【0039】

さらに本発明の複合酸化物では、凝集粒子は表面と内部とで金属元素の分布が異なっている。そのため、凝集粒子の表面と内部とで酸化物種を種々調整することで、複合酸化物を構成する各金属酸化物の特徴がそれぞれ発現される。この効果は触媒金属を担持して触媒としたときに顕著に現れる。そこで本発明の排ガス浄化用触媒では、本発明の複合酸化物に触媒金属を担持している。

【0040】

平均直径50nm以下の微粒子とは一次粒子をいい、平均粒径 $20\mu\text{m}$ 以下の凝集粒子とは微粒子（一次粒子）が凝集してなる二次粒子をいう。なお平均直径とは平均粒径と同義であり、本明細書では微粒子の平均粒径を「平均直径」といい、凝集粒子の平均粒径を「平均粒径」と表現を区別している。

【0041】

微粒子の平均直径が50nmを超えると酸化物の比表面積が低下し浄化活性が低下するようになる。微粒子の平均直径の下限は特に制限がないが、本発明の製造方法によれば通常は5nm以上となる。なお一次粒子の平均直径は30nm以下であることがより望ましく、20nm以下であることがさらに望ましい。

## 【0042】

また凝集粒子の平均粒径は20 $\mu$ m以下であることが必要である。凝集粒子の平均粒径が20 $\mu$ mを超えると、活性が低下するとともに、担体層の強度が低下する場合がある。凝集粒子の平均粒径の下限は特に制限がないが、本発明の製造方法によれば通常は1 $\mu$ m以上となる。なお凝集粒子の平均粒径は15 $\mu$ m以下がより望ましく、8 $\mu$ m以下であることがさらに望ましい。

## 【0043】

凝集粒子の表面とは、凝集粒子の最表面から深さ1～7 $\mu$ mの範囲をいうが、深さ1～5 $\mu$ mの範囲とするのが望ましく、深さ1～3 $\mu$ mの範囲とするのがさらに望ましい。また凝集粒子の内部とは、上記表面の範囲を除いた部分をいう。そして表面と内部とで金属元素の分布が異なる程度は、引き出される特性に応じて種々選択できるが、例えば金属元素Aが表面に金属元素Aの全量に対して60～90mol%の範囲で存在するとともに内部に10～40mol%の範囲で存在するように構成すれば、表面に多く存在する金属元素Aの酸化物の特性が強く発現されるようになる。また凝集粒子の表面では、金属元素Aの酸化物微粒子の間に他の金属元素Bあるいは金属元素Cの酸化物微粒子が介在し、凝集粒子の内部では他の金属元素Bあるいは金属元素Cの酸化物微粒子の間に金属元素Aの酸化物微粒子が介在するようになるので、同種の金属酸化物どうしの凝集が抑制され耐熱性が向上する。表面の金属元素Aが90mol%より多くなったり、内部の金属元素Aが40mol%より多くなると、上記効果の発現が困難となる。

## 【0044】

以下、金属元素を具体的に例示して説明する。

## 【0045】

例えば複数種の金属元素をAl、Ce及びZrとすれば、凝集粒子には $Al_2O_3$ 、 $CeO_2$ 及び $ZrO_2$ がそれぞれ平均直径50nm以下の微粒子として存在しているので、異種の

酸化物が介在することによってシンタリングが抑制され耐熱性が向上する。したがって本発明の複合酸化物又は触媒は、大気中1000℃で10時間の耐久試験後も70 m<sup>2</sup>/g以上の比表面積を有している。また微粒子どうしが高分散で存在しているので、CeO<sub>2</sub>の比表面積が大きく高い酸素吸蔵放出能が発現される。

## 【0046】

この複合酸化物又は触媒においては、CeO<sub>2</sub>及びZrO<sub>2</sub>は少なくとも一部が固溶体となっていることが望ましい。これによりCeO<sub>2</sub>の耐熱性がさらに向上し、高温耐久後もさらに高い酸素吸蔵放出能が発現される。

## 【0047】

そして例えば凝集粒子の表面に Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が多い構成とすれば、CeO<sub>2</sub>の表面濃度が低下するため、凝集粒子表面にRhを担持した場合にRhのCeO<sub>2</sub>への固溶による劣化を抑制することができる。この場合には、凝集粒子の表面の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>量は、全 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>量の60～90mol%であることが望ましい。表面の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>量がこの範囲から外れると、上記効果の発現が困難となる。

## 【0048】

また表面にCeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>固溶体が多い構成とすれば、凝集粒子表面にPtを担持した場合にPtの粒成長を抑制できるとともに初期活性が向上する。さらに触媒金属とCeO<sub>2</sub>との接触界面が増加するため、過渡領域における酸素吸蔵放出能が向上するとともに触媒金属の粒成長を抑制することができ、耐熱性が著しく向上する。この場合には、凝集粒子の表面のCeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>固溶体量は、CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>固溶体全量の60～90mol%であることが望ましい。表面のCeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>固溶体量がこの範囲から外れると、上記効果の発現が困難となる。

## 【0049】

またこの複合酸化物又は触媒においては、凝集粒子はさらに希土類元素酸化物を含み、希土類元素酸化物の70mol%以上が Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>中に固溶していることが望ましい。これにより Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の耐熱性が向上するとともに、希土類元素酸化物の固溶によるCeO<sub>2</sub>の酸素吸蔵放出能の低下を抑制することができる。希土類元素酸化物の90mol%以上が Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>中に固溶していることがさらに望ましい。この希土類元素酸化物としては、La, Nd, Sm, Prなどの酸化物が例示されるが、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が最も好ま

しい。

#### 【0050】

そして  $\text{La}_2\text{O}_3$  の 70mol% 以上が  $\text{Al}_2\text{O}_3$  中に固溶し、かつ凝集粒子の表面に  $\text{La}_2\text{O}_3$  が固溶した  $\text{Al}_2\text{O}_3$  が多く、内部に  $\text{CeO}_2$  又は  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  固溶体が多い構成とすれば、高い酸素吸蔵放出能を有するとともに耐熱性が格段に向上するため、900℃以上の高温領域で使用されるストイキバーン用の排ガス浄化用触媒としてきわめて好適である。この場合には、凝集粒子の表面の  $\text{La}_2\text{O}_3$  が固溶した  $\text{Al}_2\text{O}_3$  量は、 $\text{La}_2\text{O}_3$  が固溶した  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の全量の 60～90mol% であることが望ましい。表面の  $\text{La}_2\text{O}_3$  が固溶した  $\text{Al}_2\text{O}_3$  量がこの範囲から外れると、上記効果の発現が困難となる。

#### 【0051】

本発明の複合酸化物又は触媒において、例えば複数種の金属元素を Al, Zr 及び Ti とすれば、凝集粒子中には  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$  及び  $\text{TiO}_2$  がそれぞれ平均直径 50nm 以下の微粒子として存在しているので、耐熱性が向上する。したがってこの複合酸化物は、大気中 800℃ で 5 時間の耐久試験後も、 $80\text{m}^2/\text{g}$  以上の比表面積を有している。また  $\text{TiO}_2$  が存在しているため、触媒の耐硫黄被毒性が向上する。

#### 【0052】

この複合酸化物又は触媒においては、 $\text{ZrO}_2$  及び  $\text{TiO}_2$  は少なくとも一部が固溶体となっていることが望ましい。これにより  $\text{TiO}_2$  の耐熱性が向上し、高温耐久後も高い耐硫黄被毒性が発現される。

#### 【0053】

そして例えば凝集粒子の表面に  $\text{Al}_2\text{O}_3$  が多い構成とすれば、触媒金属を安定して担持することができ触媒の耐久性が向上する。この場合には、凝集粒子の表面の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  量は、全  $\text{Al}_2\text{O}_3$  量の 60～90mol% であることが望ましい。表面の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  量がこの範囲から外れると、上記効果の発現が困難となる。

#### 【0054】

また凝集粒子の表面に  $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$  固溶体が多い構成とすれば、 $\text{SO}_x$  が付着しにくくなり触媒の耐硫黄被毒性が格段に向上する。この場合には、凝集粒子の表面の  $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$  固溶体量は、 $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$  固溶体全量の 60～90mol% であることが望ましい。表面の  $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$  固溶体量がこの範囲から外れると、上記効果の発現が困

難となる。

【0055】

またこの複合酸化物又は触媒においては、凝集粒子はさらに希土類元素酸化物を含み、希土類元素酸化物の70mol%以上が  $\text{Al}_2\text{O}_3$  中に固溶していることが望ましい。これにより  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の耐熱性が向上するとともに、希土類元素酸化物の固溶による  $\text{ZrO}_2$ - $\text{TiO}_2$  固溶体の耐硫黄被毒性の低下が抑制される。希土類元素酸化物の90mol%以上が  $\text{Al}_2\text{O}_3$  中に固溶していることがさらに望ましい。この希土類元素酸化物としては、La, Nd, Sm, Prなどの酸化物が例示されるが、 $\text{La}_2\text{O}_3$  が最も好ましい。

【0056】

そして  $\text{La}_2\text{O}_3$  の70mol%以上が  $\text{Al}_2\text{O}_3$  中に固溶し、かつ凝集粒子の表面に  $\text{ZrO}_2$ - $\text{TiO}_2$  固溶体が多い構成とした担体から調製された触媒は、高い耐硫黄被毒性を有するとともに耐熱性が格段に向上するため、 $\text{SO}_x$  を含む雰囲気下における高温耐久後にもきわめて高い活性が発現される。この場合には、凝集粒子の表面の  $\text{ZrO}_2$ - $\text{TiO}_2$  固溶体量は、 $\text{ZrO}_2$ - $\text{TiO}_2$  固溶体全量の60~90mol%であることが望ましい。表面の  $\text{ZrO}_2$ - $\text{TiO}_2$  固溶体量がこの範囲から外れると、上記効果の発現が困難となる。

【0057】

本発明の複合酸化物又は触媒において、例えば複数種の金属元素をAl及びCeとすれば、凝集粒子中には  $\text{Al}_2\text{O}_3$  及び  $\text{CeO}_2$  がそれぞれ平均直径50nm以下の微粒子として存在しているため、異種の酸化物が介在することによってシンタリングが抑制され耐熱性が向上する。したがってこの複合酸化物又は触媒は、大気中 800℃で5時間の耐久試験後も  $40\text{m}^2/\text{g}$  以上の比表面積を有している。また  $\text{CeO}_2$  は粒成長が抑制されているため、リッチ〜リーン変動雰囲気下における触媒金属（特にPt）の粒成長を抑制することができる。

【0058】

そして例えば凝集粒子の表面に  $\text{Al}_2\text{O}_3$  が多い構成とすれば、 $\text{CeO}_2$  の表面濃度が低下するため、Rhを担持した場合にRhの劣化を抑制することができる。この場合には、凝集粒子の表面の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  量は、全  $\text{Al}_2\text{O}_3$  量の60~90mol%であることが望ま

しい。表面の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  量がこの範囲から外れると、上記効果の発現が困難となる。

【0059】

また凝集粒子の表面に  $\text{CeO}_2$  が多い構成とすれば、担体表面の活性な酸素種が増加し、触媒の早期活性化が可能となる。この場合には、凝集粒子の表面の  $\text{CeO}_2$  量は、全  $\text{CeO}_2$  量の60～90mol%であることが望ましい。表面の  $\text{CeO}_2$  量がこの範囲から外れると、上記効果の発現が困難となる。

【0060】

この複合酸化物又は触媒において、凝集粒子はさらに希土類元素酸化物を含み、希土類元素酸化物の70mol%以上が  $\text{Al}_2\text{O}_3$  中に固溶していることが望ましい。これにより  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の耐熱性が向上する。希土類元素酸化物の90mol%以上が  $\text{Al}_2\text{O}_3$  中に固溶していることがさらに望ましい。この希土類元素酸化物としては、La, Nd, Sm, Prなどの酸化物が例示されるが、 $\text{La}_2\text{O}_3$  が最も好ましい。

【0061】

そして  $\text{La}_2\text{O}_3$  の70mol%以上が  $\text{Al}_2\text{O}_3$  中に固溶し、かつ凝集粒子の表面に  $\text{La}_2\text{O}_3$  が固溶した  $\text{Al}_2\text{O}_3$  が多い構成とした担体から調製された触媒では、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  の耐熱性が格段に向上し  $\text{CeO}_2$  粒子どうしの介在物として安定して存在する。したがって高温耐久後も  $\text{CeO}_2$  の比表面積が高く維持されるため、触媒金属の粒成長を格段に抑制することができ耐久性が向上する。この場合には、凝集粒子の表面の  $\text{La}_2\text{O}_3$  が固溶した  $\text{Al}_2\text{O}_3$  量は、 $\text{La}_2\text{O}_3$  が固溶した  $\text{Al}_2\text{O}_3$  全量の60～90mol%であることが望ましい。表面の  $\text{La}_2\text{O}_3$  が固溶した  $\text{Al}_2\text{O}_3$  量がこの範囲から外れると、上記効果の発現が困難となる。

【0062】

本発明の複合酸化物又は触媒においては、例えば複数種の金属元素をAl, Ce, Zr及びYとし、 $\text{CeO}_2$  中への  $\text{Y}_2\text{O}_3$  の固溶率が10モル%以下であり、 $\text{ZrO}_2$  への  $\text{Y}_2\text{O}_3$  の固溶率が90モル%以上とするのが好ましい。この場合には、凝集粒子中に  $\text{CeO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  複合酸化物粉末と  $\text{ZrO}_2$ - $\text{Y}_2\text{O}_3$  固溶体粉末とが微粒子状態で共存するため、リーン定常耐久試験後にも触媒金属（特にPt）の粒成長が抑制され高い活性を示す触媒とすることができる。

【0063】

この複合酸化物又は触媒では、平均粒径が $20\mu\text{m}$ 以下の凝集粒子中に  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CeO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 及び $\text{Y}_2\text{O}_3$ からなる金属酸化物又は固溶体がそれぞれ平均直径 $50\text{nm}$ 以下の微粒子として分散しているため、異種の酸化物が介在することによってシンタリングが抑制され耐熱性が向上する。したがってこの複合酸化物（触媒）は、大気中  $800^\circ\text{C}$ で5時間の耐久試験後も $50\text{m}^2/\text{g}$ 以上の比表面積を有している。これにより触媒金属を一層高分散状態で担持することができ、粒成長を一層抑制できるとともにHCの低温着火性が格段に向上する。

## 【0064】

またこの複合酸化物又は触媒において、例えば表面にAl及びCeが多い構成とすればストイキ雰囲気下での活性が向上する。この場合には、凝集粒子の表面の  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 及び $\text{CeO}_2$ 量は、全  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 量及び全 $\text{CeO}_2$ 量のそれぞれ $60\sim 90\text{mol}\%$ であることが望ましい。表面の  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 及び $\text{CeO}_2$ 量がこの範囲から外れると、上記効果の発現が困難となる。また表面にZr及びYが多い構成とすればリーン定常時の活性が向上する。この場合には、凝集粒子の表面の $\text{ZrO}_2$ 及び $\text{Y}_2\text{O}_3$ 量は、全 $\text{ZrO}_2$ 量及び全 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 量のそれぞれ $60\sim 90\text{mol}\%$ であることが望ましい。表面の $\text{ZrO}_2$ 及び $\text{Y}_2\text{O}_3$ 量がこの範囲から外れると、上記効果の発現が困難となる。

## 【0065】

この複合酸化物又は触媒において、凝集粒子はさらにY以外の希土類元素酸化物を含み、希土類元素酸化物の $70\text{mol}\%$ 以上が  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 中に固溶していることが望ましい。これにより  $\text{Al}_2\text{O}_3$ の耐熱性が向上する。希土類元素酸化物の $90\text{mol}\%$ 以上が  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 中に固溶していることがさらに望ましい。この希土類元素酸化物としては、La, Nd, Sm, Prなどの酸化物が例示されるが、 $\text{La}_2\text{O}_3$ が最も好ましい。

## 【0066】

そして  $\text{La}_2\text{O}_3$ の $70\text{mol}\%$ 以上が  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 中に固溶することにより、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ の耐熱性が格段に向上し $\text{CeO}_2$ 粒子どうしの介在物として安定して存在する。したがって高温耐久後も $\text{CeO}_2$ の比表面積が高く維持されるため、触媒金属の粒成長を一層抑制することができ高活性が維持される。

## 【0067】

また本発明のもう一つの複合酸化物又は触媒では、平均直径 $50\text{nm}$ 以下の第1酸

化物相の微粒子と第 1 酸化物相とは異なる平均直径 50nm 以下の第 2 酸化物相の微粒子とが凝集した平均粒径が  $20\mu\text{m}$  以下の凝集粒子よりなり、第 1 酸化物相からなる微粒子はアスペクト比 30 以下の結晶を形成しており、かつ第 2 酸化物相からなる微粒子と互いに高分散して凝集粒子を構成している。この複合酸化物又は触媒は、大気中にて  $700^{\circ}\text{C}$  で 5 時間焼成した後の各酸化物の結晶子径が 10nm 以下に維持される特性を有し、耐熱性にきわめて優れている。以下、第 1 酸化物相を A 相、第 2 酸化物相を B 相という。

## 【 0 0 6 8 】

この複合酸化物又は触媒において、凝集粒子内では A 相の微粒子はアスペクト比 30 以内の結晶として安定して存在し、B 相の微粒子間に介在することで互いの相の粒成長が抑制される。また A 相の微粒子は結晶として安定して存在しているので、表面の安定性が向上する。したがってこの複合酸化物を担体として用いた触媒は、耐熱性が向上するとともに、耐硫黄被毒性も向上する。A 相の微粒子のアスペクト比が 30 を超えると、結晶としての安定性が低下するようになる。好ましくは 20 以下、さらに好ましくは 10 以下がよい。

## 【 0 0 6 9 】

A 相と B 相は、各相に含まれる金属元素の総モル比で A 相 : B 相 = 1 : 0.1 ~ 1 : 4 の範囲とすることが好ましい。A 相及び B 相がこの範囲から外れると粒成長の抑制が困難となり、安定性も低下するようになる。

## 【 0 0 7 0 】

上記凝集粒子は、平均直径が 100nm 以下の A 相の微粒子と平均直径が 30nm 以下の B 相の微粒子とからなり、A 相からなる微粒子は粒子間に 5 ~ 20nm の細孔を有しかつこの細孔は中心細孔径  $\pm 2\text{nm}$  の範囲に全細孔の 50% 以上を占め、B 相からなる微粒子の大部分はこの細孔内に分散している構成とすることも好ましい。このような複合酸化物では、凝集粒子内では平均直径と相とが異なる少なくとも 2 種の微粒子が分散しているので、互いの相の微粒子の粒成長が抑制される。また A 相は細孔が制御されているので、比表面積の低下が抑制され、A 相と他相との固相反応性が抑制されている。したがってこの複合酸化物を用いた触媒は、耐熱性にきわめて優れている。

## 【 0 0 7 1 】

この複合酸化物又は触媒は、A相及びB相とは異なる第3酸化物相（C相）からなる微粒子をさらに含むことができる。C相からなる粒子は大部分がA相の細孔内に分散していることが好ましい。

## 【 0 0 7 2 】

A相、B相あるいはC相は、Al, Ce, Zr, Si, Ti, Mg, La及びPrから選ばれる少なくとも2種の金属の複合酸化物又は固溶体であることが好ましい。例えばA相を  $\text{Al}_2\text{O}_3$  結晶相とし、B相を  $\text{ZrO}_2$ - $\text{TiO}_2$  固溶体相とすれば、A相に担持された触媒金属は安定化されて耐熱性が向上し、B相によって耐硫黄被毒性が発現される。

## 【 0 0 7 3 】

この複合酸化物又は触媒において、B相からなる微粒子の平均直径が30nmを超えると、比表面積が低下するとともに触媒金属の分散性が低下する。したがって触媒の活性が低下するので好ましくない。また、A相からなる微粒子の平均直径が100nmを超えると100nm以下の細孔容積が減少し、触媒金属の分散性が低下し活性が低下する。

## 【 0 0 7 4 】

さらに、A相からなる微粒子の細孔が5nmより小さいと細孔の閉塞が生じやすくなり、20nmより大きいと粒子の粒成長が大きく比表面積が低下し好ましくない。またA相からなる微粒子の細孔の細孔分布が広くなると、触媒金属の担持効率が低下する不具合があるので、細孔分布は5nm以上20nm以下、より好ましくは7nm以上15nm以下の範囲が望ましい。

## 【 0 0 7 5 】

この複合酸化物又は触媒においても、凝集粒子はさらに希土類元素酸化物を含み、希土類元素酸化物の70mol%以上が  $\text{Al}_2\text{O}_3$  中に固溶していることが望ましい。これにより  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の耐熱性が向上するとともに、例えば希土類元素酸化物の固溶による  $\text{ZrO}_2$ - $\text{TiO}_2$  固溶体の耐硫黄被毒性の低下が抑制される。希土類元素酸化物の90mol%以上が  $\text{Al}_2\text{O}_3$  中に固溶していることがさらに望ましい。またこの希土類元素酸化物としては、La, Nd, Sm, Prなどの酸化物が例示されるが、 $\text{La}_2\text{O}_3$  が最

も好ましい。

【0076】

例えば  $\text{La}_2\text{O}_3$  の 70mol% 以上が  $\text{Al}_2\text{O}_3$  中に固溶し、かつ  $\text{ZrO}_2$  -  $\text{TiO}_2$  固溶体相を含む構成とした担体から調製された触媒は、高い耐硫黄被毒性を有するとともに耐熱性が格段に向上するため、 $\text{SO}_x$  を含む雰囲気下における高温耐久後にもきわめて高い活性が発現される。

【0077】

また本発明の排ガス浄化用触媒は、担体基材と、A相を含む第1担体と第1担体に担持された触媒金属とよりなり担体基材の表面に形成された第1触媒層と、B相を含む第2担体と第2担体に担持された触媒金属とよりなり第1触媒層の上表面に形成された第2触媒層と、から構成し、第1担体及び第2担体の少なくとも一方には、複数種の金属元素の酸化物が平均直径50nm以下の微粒子として分散してなり表面と内部とで金属元素の分布が異なる平均粒径が20  $\mu\text{m}$  以下の凝集粒子を含む構成とすることができる。

【0078】

第1触媒層と第2触媒層の厚さには特に制限がないが、共に50～500  $\mu\text{m}$  とすることが望ましい。この厚さがこの範囲より少ないと触媒金属が高密度に担持されるため耐久性が低下し、この範囲より厚く形成すると触媒層内へのガス拡散が阻害され、あるいは使用時の振動によって触媒層が剥離したりする不具合がある。

【0079】

微粒子の平均直径が50nmを超えると酸化物の比表面積が低下し浄化活性が低下するようになる。微粒子の平均直径の下限は特に制限がないが、本発明の製造方法によれば通常は5nm以上となる。なお微粒子の平均直径は30nm以下であることが望ましく、20nm以下であることがより望ましい。

【0080】

また凝集粒子の平均粒径は20  $\mu\text{m}$  以下であることが必要である。凝集粒子の平均粒径が20  $\mu\text{m}$  を超えると、活性が低下するとともに、担体層の強度が低下する場合がある。凝集粒子の平均粒径の下限は特に制限がないが、本発明の製造方法

によれば通常は  $1\text{ }\mu\text{m}$  以上となる。なお凝集粒子の平均粒径は  $15\text{ }\mu\text{m}$  以下が望ましく、 $8\text{ }\mu\text{m}$  以下であることがより望ましい。

#### 【0081】

凝集粒子は、第1担体及び第2担体のどちらに含めてもよいが、主にPtを担持する際にその特性が有効に発揮され、Ptは高温酸化雰囲気下で粒成長しやすいなどの理由から、第2触媒層に比べ温度が上昇しにくい下層の第1担体に含めて第1触媒層を形成することが好ましい。この場合、第2担体としては種々の金属酸化物を用いることができるが、例えば触媒金属としてRhを用いる際にはRhと担体との固相反応性が低い点で有利な $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ が好ましい。また中空状の $\text{Al}_2\text{O}_3$ を用いることも望ましい。中空状の $\text{Al}_2\text{O}_3$ を第2担体に用いて第2触媒層を構成すれば、下層の第1触媒層へのガスの拡散が阻害されず初期活性を改善でき、また耐久性がさらに向上する。

#### 【0082】

中空状の $\text{Al}_2\text{O}_3$ とは、例えばアルミニウム1モルに対してランタンを0.01~0.08モル含み、一次粒子径が200nm以上で、かつ比表面積が $20\text{m}^2/\text{g}$ 以上であり、殻厚が100nm以下の中空状 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粒子をいう。この中空状 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粒子は、水溶性アルミニウム化合物と水溶性ランタン化合物が溶解されアルミニウム1モルに対してランタンを0.01~0.08モル含む水溶液を有機溶媒及び分散剤と混合してW/O型エマルジョンを形成し、このW/O型エマルジョンを噴霧燃焼させることにより製造することができる。

#### 【0083】

なお第1担体及び第2担体に担持される触媒金属は、同種であってもよいし異種であってもよい。

#### 【0084】

例えば $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CeO}_2$ 及び $\text{ZrO}_2$ からなり表面に $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 固溶体が多い凝集粒子からなる複合酸化物を担体層の第1触媒層（下層）に用いた触媒とすれば、下層表面近傍から上層にかけて、従来の二層コート触媒よりも広い範囲で雰囲気変動の緩和を行うことが可能となり、下層ばかりでなく上層の活性をも向上させることができる。この場合には、凝集粒子の表面の $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 固溶体量は、凝集粒子

中の $\text{CeO}_2$ - $\text{ZrO}_2$ 固溶体全量の60~90mol%であることが望ましい。表面の $\text{CeO}_2$ - $\text{ZrO}_2$ 固溶体量がこの範囲から外れると、上記効果の発現が困難となる。

## 【0085】

さらに下層及び上層に、第1担体又は第2担体と反応しにくい触媒金属をそれぞれ担持すれば、触媒金属と酸化物担体との固相反応による活性劣化を抑制することができる。

## 【0086】

そして $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CeO}_2$ 及び $\text{ZrO}_2$ からなり凝集粒子の表面に $\text{Al}_2\text{O}_3$ が多い複合酸化物を担体層の第2触媒層（上層）に用いた触媒とすれば、 $\text{CeO}_2$ との固相反応により失活しやすいRhなどを担持した場合にもその活性低下を抑制でき、かつ触媒の最表面付近でも酸素吸蔵放出能による雰囲気変動緩和が可能となるので、触媒の早期ライトオフが可能となる。この場合には、凝集粒子の表面の $\text{Al}_2\text{O}_3$ 量は、凝集粒子中の全 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 量の60~90mol%であることが望ましい。表面の $\text{Al}_2\text{O}_3$ 量がこの範囲から外れると、上記効果の発現が困難となる。

## 【0087】

また $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$ 及び $\text{TiO}_2$ からなり凝集粒子の表面に $\text{Al}_2\text{O}_3$ が多い複合酸化物を担体層の第1触媒層（下層）に用いた触媒とすれば、下層に担持された触媒金属をより安定化することが可能となり、上層に第2触媒層が存在しても下層側の触媒金属をより低温域から活性化させることができる。この場合には、凝集粒子の表面の $\text{Al}_2\text{O}_3$ 量は、凝集粒子中の全 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 量の60~90mol%であることが望ましい。表面の $\text{Al}_2\text{O}_3$ 量がこの範囲から外れると、上記効果の発現が困難となる。

## 【0088】

また $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$ 及び $\text{TiO}_2$ からなり凝集粒子の表面に $\text{ZrO}_2$ - $\text{TiO}_2$ 固溶体が多い複合酸化物を担体層の第2触媒層（上層）に用いた触媒とすれば、触媒金属上への $\text{SO}_x$ の付着を抑制し、耐硫黄被毒性を向上させることができる。この場合には、凝集粒子の表面の $\text{ZrO}_2$ - $\text{TiO}_2$ 固溶体量は、凝集粒子中の $\text{ZrO}_2$ - $\text{TiO}_2$ 固溶体全量の60~90mol%であることが望ましい。表面の $\text{ZrO}_2$ - $\text{TiO}_2$ 固溶体量がこの範囲から外れると、上記効果の発現が困難となる。

## 【0089】

さらに  $\text{Al}_2\text{O}_3$  及び  $\text{CeO}_2$  からなり凝集粒子の表面に  $\text{CeO}_2$  が多い複合酸化物を担体層の第 1 触媒層（下層）に用いた触媒とすれば、担体層のより深い部分から活性な酸素を放出することが可能となり、上層に比べてガス到達が遅く触媒金属が活性化しにくい下層側の浄化能力を早期に発現させることができる。この場合には、凝集粒子の表面の  $\text{CeO}_2$  量は、凝集粒子中の全  $\text{CeO}_2$  量の 60～90mol% であることが望ましい。表面の  $\text{CeO}_2$  量がこの範囲から外れると、上記効果の発現が困難となる。

## 【 0 0 9 0 】

また  $\text{Al}_2\text{O}_3$  及び  $\text{CeO}_2$  からなり凝集粒子の表面に  $\text{Al}_2\text{O}_3$  が多い複合酸化物を担体層の第 2 触媒層（上層）に用いた触媒とすれば、下層に比べより厳しい熱履歴にさらされる上層側の  $\text{CeO}_2$  の耐熱性が向上し、上層の触媒金属の劣化を抑制することができる。この場合には、凝集粒子の表面の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  量は、凝集粒子中の全  $\text{Al}_2\text{O}_3$  量の 60～90mol% であることが望ましい。表面の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  量がこの範囲から外れると、上記効果の発現が困難となる。

## 【 0 0 9 1 】

そして  $\text{CeO}_2$  中への  $\text{Y}_2\text{O}_3$  の固溶率が 10 モル % 以下であり  $\text{ZrO}_2$  への  $\text{Y}_2\text{O}_3$  の固溶率が 90 モル % 以上であって、凝集粒子の表面に  $\text{CeO}_2$  及び  $\text{Al}_2\text{O}_3$  が多い複合酸化物を担体層の第 1 触媒層（下層）に用いた触媒とすれば、ストイキ近傍での下層からの酸素の放出効率を上げることが可能となり、触媒の低温活性が向上する。この場合には、凝集粒子の表面の  $\text{CeO}_2$  量及び  $\text{Al}_2\text{O}_3$  量は、凝集粒子中の全  $\text{CeO}_2$  量及び全  $\text{Al}_2\text{O}_3$  量のそれぞれ 60～90mol% であることが望ましい。表面の  $\text{CeO}_2$  量及び  $\text{Al}_2\text{O}_3$  量がこの範囲から外れると、上記効果の発現が困難となる。

## 【 0 0 9 2 】

また表面に  $\text{ZrO}_2$  及び  $\text{Y}_2\text{O}_3$  が多い凝集粒子を第 1 触媒層に用いた場合には、リーン雰囲気下での触媒金属の劣化を抑制することができる。この場合には、凝集粒子の表面の  $\text{ZrO}_2$  量及び  $\text{Y}_2\text{O}_3$  量は、凝集粒子中の全  $\text{ZrO}_2$  量及び全  $\text{Y}_2\text{O}_3$  量のそれぞれ 60～90mol% であることが望ましい。表面の  $\text{ZrO}_2$  量及び  $\text{Y}_2\text{O}_3$  量がこの範囲から外れると、上記効果の発現が困難となる。

## 【 0 0 9 3 】

また $\text{CeO}_2$ 中への $\text{Y}_2\text{O}_3$ の固溶率が10モル%以下であり $\text{ZrO}_2$ への $\text{Y}_2\text{O}_3$ の固溶率が90モル%以上であって、凝集粒子の表面に $\text{ZrO}_2$ 及び $\text{Y}_2\text{O}_3$ が多い複合酸化物を担体層の第2触媒層（上層）に用いた触媒とすれば、下層に比べより大きな雰囲気変動にさらされより強いリーンガスと接触する上層において、触媒金属の粒成長を抑制し、失活を抑制することができる。この場合には、凝集粒子の表面の $\text{ZrO}_2$ 量及び $\text{Y}_2\text{O}_3$ 量は、凝集粒子中の全 $\text{ZrO}_2$ 量及び全 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 量のそれぞれ60～90mol%であることが望ましい。表面の $\text{ZrO}_2$ 量及び $\text{Y}_2\text{O}_3$ 量がこの範囲から外れると、上記効果の発現が困難となる。

## 【0094】

なお、 $\text{CeO}_2$ 中への $\text{Y}_2\text{O}_3$ の固溶率が10mol%を超えると $\text{CeO}_2$ 上の貴金属の安定性が低下する不具合があり、 $\text{ZrO}_2$ への $\text{Y}_2\text{O}_3$ の固溶率が90mol%より少ないと $\text{ZrO}_2$ の熱安定性が低下する不具合がある。

## 【0095】

本発明のもう一つの排ガス浄化用触媒では、担体層には、複数種の金属元素の酸化物が平均直径50nm以下の微粒子として分散してなり表面と内部とで金属元素の分布が異なる平均粒径が20  $\mu\text{m}$ 以下の凝集粒子とゼオライト粒子とを含む担体を用いている。この凝集粒子は平均直径が50nm以下の微粒子が凝集してなるので、前述したようにそれぞれの微粒子の粒成長が抑制される。また表面の安定性も向上する。したがってこの凝集粒子を担体として用いた触媒では、高温雰囲気における触媒金属の粒成長が抑制され高い耐熱性を有している。

## 【0096】

微粒子の平均直径が50nmを超えると、酸化物の比表面積が低下するとともに触媒金属の分散性が低下し、浄化活性が低下するようになる。微粒子の平均直径の下限は特に制限がないが、本発明の製造方法によれば通常は5 nm以上となる。なお一次粒子の平均直径は30nm以下であることがより望ましく、20nm以下であることがさらに望ましい。

## 【0097】

また凝集粒子の平均粒径は20  $\mu\text{m}$ 以下であることが必要である。凝集粒子の平均粒径が20  $\mu\text{m}$ を超えると、活性が低下するとともに、担体層の強度が低下する

場合がある。凝集粒子の平均粒径の下限は特に制限がないが、本発明の製造方法によれば通常は  $1\ \mu\text{m}$  以上となる。なお凝集粒子の平均粒径は  $15\ \mu\text{m}$  以下がより望ましく、 $8\ \mu\text{m}$  以下であることがさらに望ましい。

## 【0098】

そして凝集粒子とゼオライト粒子とを含むことで、触媒金属が活性温度に達しない低温域ではHCがゼオライトに吸着保持され、高温となってゼオライトから放出されたHCは十分に活性化している触媒金属によって酸化浄化される。したがって低温域からHCの排出を抑制することができる。また上記したように触媒金属は粒成長が抑制されているので、高温耐久後も高いHC浄化率が発現される。

## 【0099】

凝集粒子とゼオライト粒子の混合比率は、重量比で凝集粒子：ゼオライト＝1：1～1：5の範囲とすることが望ましい。ゼオライトがこの範囲より少ないとHC吸着量が不足し、凝集粒子がこの範囲より少ないと貴金属の安定化効果を十分に発現できない。

## 【0100】

また凝集粒子は、La, Nd, Mg及びCaから選ばれる少なくとも一種の酸化物をさらに含むことが望ましい。このような酸化物を含むことで耐熱性がさらに向上する。

## 【0101】

担体層は、ゼオライト粒子を含む下層と、下層の表面に形成され複数の金属元素の酸化物が平均直径50nm以下の微粒子として分散してなり表面と内部とで金属元素の分布が異なる平均粒径が  $20\ \mu\text{m}$  以下の凝集粒子を含む上層との少なくとも二層構造の触媒とすることもできる。

## 【0102】

このような構成とすることで、下層に吸着された後放出されたHCは必ず上層を通過するので、触媒金属とHCとの接触確率が高まりHCの浄化率が向上する。また上層にCeO<sub>2</sub>などの酸素吸蔵放出能をもつ微細な酸化物が存在していれば、広い温度範囲にわたって雰囲気調整を行うことが可能となり、HCの酸化に好適なタイミングでHCを脱離・浄化することができるため、低温活性が一層向上する。

## 【0103】

この場合には、上層の厚さは $10 \sim 500 \mu\text{m}$ とすることが望ましい。上層の厚さがこの範囲より厚くなるとHCが下層に到達するのが妨げられるために吸着量が低下する。またこの範囲より薄くなると、触媒金属が高密度で担持されることとなるために触媒金属の粒成長が生じやすくなる。そして下層の厚さは $100 \sim 500 \mu\text{m}$ とすることが望ましい。下層の厚さがこの範囲より薄いとHC吸着量が低下し、この範囲より厚くなると使用時に剥離などの不具合が生じる。

## 【0104】

このように下層と上層とからなる担体層をもつ本発明の触媒においては、下層と上層とで異種の触媒金属を担持することも好ましい。このようにすれば、触媒金属どうしの固相反応を抑制することが可能となり、活性低下をさらに抑制することができる。

## 【0105】

本発明の排ガス浄化用触媒における担体基材としては、コーゼライトあるいはメタルなどから形成されたものが用いられ、その形状はペレット状あるいはハニカム状とすることができる。

## 【0106】

触媒金属としては、Pt, Pd, Rh, Ir, Ru, Ni, Co, Cu及びAuから選ばれる少なくとも一種を用いることができ、各種複合酸化物の特性に応じてリーンバーン用、ストイキバーン用、変動雰囲気用、低温用、高温用などに使い分けることができる。その担持量は、触媒1リットル当たり $0.1 \sim 20 \text{g}$ とすることができる。触媒金属の担持量がこの範囲より少ないと活性が低く、この範囲より多く担持しても活性が飽和するとともにコストが上昇する。

## 【0107】

本発明の複合酸化物又は触媒において、少なくとも2種の金属の酸化物相をそれぞれ前述のように定義してA相及びB相とし、希土類元素あるいはMg及びCaから選ばれる少なくとも一種の酸化物をC相とすると、A相とB相の比率は特に制限されないが、酸化物のモル比でA相：B相 $=0.05 : 1 \sim 1 : 1$ の範囲が望ましい。またC相は、酸化物のモル比でA相：C相 $=1 : 0.005 \sim 1 : 0.05$ の範囲が

望ましい。C相がこの範囲より少ないと耐熱性が低下し、C相がこの範囲より多くなるとA相又はB相が相対的に減少することにより活性が低下するようになる。

【0108】

また担体層の形成量は、担体基材1リットルあたり50～500gの範囲が好ましい。各層の形成量がこの範囲より少ないと特性の発現が困難となり、この範囲より厚くなると使用時に剥離などの不具合が生じる場合がある。下層と上層とからなる二層のコート層をもつ触媒の場合には、二層の合計が上記範囲となるようにすればよい。

【0109】

そして上記複合酸化物を製造する本発明の複合酸化物の製造方法では、金属の酸塩の水溶液を複数種類用意し、酸塩の全量を中和可能なアルカリ水溶液中に複数の酸塩の水溶液を逐次添加して沈殿物を生成している。この方法を逐次共沈法と称する。この逐次共沈法によれば、先ず先に添加された水溶液から酸塩が中和され金属水酸化物として析出する。そして後から添加された酸塩水溶液が中和されると、新しい金属水酸化物は先に生成している析出物を核としてその表面に優先的に析出し、沈殿する。あるいは析出物を介在物としてその粒界に析出し、沈殿する。この沈殿物を焼成することで複合酸化物が製造される。

【0110】

また金属の酸塩の水溶液を複数種類用意し、それぞれの酸塩の溶液とアルカリ溶液とを混合してそれぞれ沈殿を形成し、それらの沈殿を混合してから焼成しても本発明の複合酸化物を製造することができる。

【0111】

そして上記製造方法で得られた複合酸化物は、平均直径50nm以下の微粒子状をなす複数種の金属元素の酸化物が凝集した平均粒径が20 $\mu$ m以下の凝集粒子からなり、凝集粒子は表面と内部とで金属元素の分布が異なっている。

【0112】

上記した本発明の製造方法における沈殿生成の具体例とその望ましい組成を以下に列挙する。好ましい組成比は全てモル比で示す。各例において、沈殿の生成

を記載の順に逐次行えば前者の逐次共沈法を行うことに相当し、沈殿の生成を別々に行った後に混合すれば後者の製造方法を行うことに相当する。

(1) Al, Ce及びZrを含む水溶液からAl, Ce及びZrを含む第1沈殿を生成し、Alを含む水溶液からAlを含む第2沈殿を生成する。

【0 1 1 3】

第1沈殿中のAl : Ce+Zrが 0.1 : 1 ~ 19 : 1 であり、かつCe : Zrが0.95 : 0.05 ~ 0.2 : 0.8の範囲が好ましく、Al : Ce+Zrが 1 : 1 ~ 10 : 1、Ce : Zrが0.75 : 0.25 ~ 0.35 : 0.65の範囲がより好ましい。さらに金属元素の総量で表記して、第1沈殿 : 第2沈殿が 6 : 1 ~ 1 : 17の範囲が好ましく、 3.5 : 1 ~ 1 : 9の範囲がより好ましい。

(2) Alを含む水溶液からAlを含む第1沈殿を生成し、Al, Ce及びZrを含む水溶液からAl, Ce及びZrを含む第2沈殿を生成する。

【0 1 1 4】

第2沈殿中のAl : Ce+Zrが 0.1 : 1 ~ 19 : 1 であり、かつCe : Zrが0.95 : 0.05 ~ 0.2 : 0.8の範囲が好ましく、Al : Ce+Zrが 1 : 1 ~ 10 : 1、Ce : Zrが0.75 : 0.25 ~ 0.35 : 0.65の範囲がより好ましい。さらに金属元素の総量で表記して、第1沈殿 : 第2沈殿が 6 : 1 ~ 1 : 17の範囲が好ましく、 3.5 : 1 ~ 1 : 9の範囲がより好ましい。

(3) Alを含む水溶液からAlを含む第1沈殿を生成し、Ce及びZrを含む水溶液からCe及びZrを含む第2沈殿を生成する。

【0 1 1 5】

第2沈殿中のCe : Zrが0.95 : 0.05 ~ 0.2 : 0.8の範囲が好ましく、Ce : Zrが0.75 : 0.25 ~ 0.35 : 0.65の範囲がより好ましい。さらに金属元素の総量で表記して、第1沈殿 : 第2沈殿が 1 : 20 ~ 4 : 4の範囲が好ましく、 1 : 9.4 ~ 3 : 1の範囲がより好ましい。

(4) Ce及びZrを含む水溶液からCe及びZrを含む第1沈殿を生成し、Alを含む水溶液からAlを含む第2沈殿を生成する。

【0 1 1 6】

第1沈殿中のCe : Zrが0.95 : 0.05 ~ 0.2 : 0.8の範囲が好ましく、Ce : Zrが0.

75 : 0.25 ~ 0.35 : 0.65 の範囲がより好ましい。さらに金属元素の総量で表記して、第 1 沈殿 : 第 2 沈殿が 1 : 20 ~ 4 : 4 の範囲が好ましく、1 : 9.4 ~ 3 : 1 の範囲がより好ましい。

(5) 希土類元素の一種及び Al を含む水溶液から希土類元素の一種及び Al を含む第 1 沈殿を生成し、Ce 及び Zr を含む水溶液から Ce 及び Zr を含む第 2 沈殿を生成する。

【 0 1 1 7 】

(3) の条件に加え、Al : 希土類元素が 1 : 0.005 ~ 1 : 0.1 の範囲が好ましく、1 : 0.008 ~ 1 : 0.05 の範囲がより好ましい。

(6) Ce 及び Zr を含む水溶液から Ce 及び Zr を含む第 1 沈殿を生成し、希土類元素の一種及び Al を含む水溶液から希土類元素の一種及び Al を含む第 2 沈殿を生成する。

【 0 1 1 8 】

(4) の条件に加え、Al : 希土類元素が 1 : 0.005 ~ 1 : 0.05 の範囲が好ましく、1 : 0.008 ~ 1 : 0.05 の範囲がより好ましい。

(7) 希土類元素の一種及び Al を含む水溶液から希土類元素の一種及び Al を含む第 1 沈殿を生成し、Al, Ce 及び Zr を含む水溶液から Al, Ce 及び Zr を含む第 2 沈殿を生成する。

【 0 1 1 9 】

(2) の条件に加え、第 1 沈殿中で Al : 希土類元素が 1 : 0.005 ~ 1 : 0.1 の範囲が好ましく、1 : 0.008 ~ 1 : 0.05 の範囲がより好ましい。

(8) Al, Ce 及び Zr を含む水溶液から Al, Ce 及び Zr を含む第 1 沈殿を生成し、希土類元素の一種及び Al を含む水溶液から希土類元素の一種及び Al を含む第 2 沈殿を生成する。

【 0 1 2 0 】

(1) の条件に加え、第 2 沈殿中で Al : 希土類元素が 1 : 0.005 ~ 1 : 0.1 の範囲が好ましく、1 : 0.008 ~ 1 : 0.05 の範囲がより好ましい。

(9) Al, Zr 及び Ti を含む水溶液から Al, Zr 及び Ti を含む第 1 沈殿を生成し、Al を含む水溶液から Al を含む第 2 沈殿を生成する。

【 0 1 2 1 】

第 1 沈殿中の Al : Zr+Ti が 0.1 : 1 ~ 19 : 1 であり、かつ Zr : Ti が 0.9 : 0.1 ~ 0.2 : 0.8 の範囲が好ましく、Al : Zr+Ti が 1 : 1 ~ 10 : 1、Zr : Ti が 0.75 : 0.25 ~ 0.35 : 0.65 の範囲がより好ましい。さらに金属元素の総量で表記して、第 1 沈殿 : 第 2 沈殿 が 6 : 1 ~ 1 : 17 の範囲が好ましく、3.5 : 1 ~ 1 : 9 の範囲がより好ましい。

(10) Al を含む水溶液から Al を含む第 1 沈殿を生成し、Al, Zr 及び Ti を含む水溶液から Al, Zr 及び Ti を含む第 2 沈殿を生成する。

【 0 1 2 2 】

第 2 沈殿中の Al : Zr+Ti が 0.1 : 1 ~ 19 : 1 であり、かつ Zr : Ti が 0.9 : 0.1 ~ 0.2 : 0.8 の範囲が好ましく、Al : Zr+Ti が 1 : 1 ~ 10 : 1、Zr : Ti が 0.75 : 0.25 ~ 0.35 : 0.65 の範囲がより好ましい。さらに金属元素の総量で表記して、第 1 沈殿 : 第 2 沈殿 が 6 : 1 ~ 1 : 17 の範囲が好ましく、3.5 : 1 ~ 1 : 9 の範囲がより好ましい。

(11) Al, Zr 及び Ti を含む水溶液から Al, Zr 及び Ti を含む第 1 沈殿を生成し、希土類元素の一種及び Al を含む水溶液から希土類元素の一種及び Al を含む第 2 沈殿を生成する。

【 0 1 2 3 】

(9) の条件に加え、第 2 沈殿中で Al : 希土類元素が 1 : 0.005 ~ 1 : 0.1 の範囲が好ましく、1 : 0.008 ~ 1 : 0.05 の範囲がより好ましい。

(12) 希土類元素の一種及び Al を含む水溶液から希土類元素の一種及び Al を含む第 1 沈殿を生成し、Al, Zr 及び Ti を含む水溶液から Al, Zr 及び Ti を含む第 2 沈殿を生成する。

【 0 1 2 4 】

(10) の条件に加え、第 1 沈殿中で Al : 希土類元素が 1 : 0.005 ~ 1 : 0.1 の範囲が好ましく、1 : 0.008 ~ 1 : 0.05 の範囲がより好ましい。

(13) Al を含む水溶液から Al を含む第 1 沈殿を生成し、Al 及び Ce を含む水溶液から Al 及び Ce を含む第 2 沈殿を生成する。

【 0 1 2 5 】

第 2 沈殿中の Al : Ce が 1 : 0.5 ~ 1 : 10 の範囲が好ましく、1 : 1 ~ 1 : 5 の範囲がより好ましい。さらに金属元素の総量で表記して、第 1 沈殿 : 第 2 沈殿が 1 : 5 ~ 9 : 1 の範囲が好ましく、1 : 2.5 ~ 5 : 1 の範囲がより好ましい。

(14) Al 及び Ce を含む水溶液から Al 及び Ce を含む第 1 沈殿を生成し、Al を含む水溶液から Al を含む第 2 沈殿を生成する。

【 0 1 2 6 】

第 1 沈殿中の Al : Ce が 1 : 0.5 ~ 1 : 10 の範囲が好ましく、1 : 1 ~ 1 : 5 の範囲がより好ましい。さらに金属元素の総量で表記して、第 1 沈殿 : 第 2 沈殿が 1 : 5 ~ 9 : 1 の範囲が好ましく、1 : 2.5 ~ 5 : 1 の範囲がより好ましい。

(15) 希土類元素の一種及び Al を含む水溶液から希土類元素の一種及び Al を含む第 1 沈殿を生成し、Al 及び Ce を含む水溶液から Al 及び Ce を含む第 2 沈殿を生成する。

【 0 1 2 7 】

(13) の条件に加え、第 1 沈殿中で Al : 希土類元素が 1 : 0.005 ~ 1 : 0.1 の範囲が好ましく、1 : 0.008 ~ 1 : 0.05 の範囲がより好ましい。

(16) Al 及び Ce を含む水溶液から Al 及び Ce を含む第 1 沈殿を生成し、希土類元素の一種及び Al を含む水溶液から希土類元素の一種及び Al を含む第 2 沈殿を生成する。

【 0 1 2 8 】

(14) の条件に加え、第 2 沈殿中で Al : 希土類元素が 1 : 0.005 ~ 1 : 0.1 の範囲が好ましく、1 : 0.008 ~ 1 : 0.05 の範囲がより好ましい。

(17) Al 及び Ce を含む水溶液から Al 及び Ce を含む第 1 沈殿を生成し、Zr 及び Y を含む水溶液から Zr 及び Y を含む第 2 沈殿を生成する。

【 0 1 2 9 】

第 1 沈殿中の Al : Ce が 1 : 0.5 ~ 1 : 10 の範囲が好ましく、1 : 1 ~ 1 : 5 の範囲がより好ましい。また第 2 沈殿中の Zr : Y が 0.8 : 0.2 ~ 0.2 : 0.8 の範囲が好ましく、0.7 : 0.3 ~ 0.3 : 0.7 の範囲がより好ましい。さらに金属元素の総量で表記して、第 1 沈殿 : 第 2 沈殿が 1 : 0.5 ~ 1 : 4 の範囲が好ましく、1 : 1 ~ 1 : 2 の範囲がより好ましい。

(18) Zr及びYを含む水溶液からZr及びYを含む第1沈殿を生成し、Al及びCeを含む水溶液からAl及びCeを含む第2沈殿を生成する。

【0130】

第2沈殿中のAl:Ceが1:0.5~1:10の範囲が好ましく、1:1~1:5の範囲がより好ましい。また第1沈殿中のZr:Yが0.8:0.2~0.2:0.8の範囲が好ましく、0.7:0.3~0.3:0.7の範囲がより好ましい。さらに金属元素の総量で表記して、第2沈殿:第1沈殿が1:0.5~1:4の範囲が好ましく、1:1~1:2の範囲がより好ましい。

(19) Al及びCeを含む水溶液からAl及びCeを含む第1沈殿を生成し、Al, Zr及びYを含む水溶液からAl, Zr及びYを含む第2沈殿を生成する。

【0131】

第1沈殿中のAl:Ceが1:0.5~1:10の範囲が好ましく、1:1~1:5の範囲がより好ましい。また第2沈殿中のAl:Zr+Yが1:8~4:1の範囲が好ましく、1:5~2:1の範囲がより好ましい。そしてZr:Yが0.8:0.2~0.2:0.8の範囲が好ましく、0.7:0.3~0.3:0.7の範囲がより好ましい。さらに金属元素の総量で表記して、第1沈殿:第2沈殿が1:0.6~1:4.2の範囲が好ましく、1:1.2~1:2.2の範囲がより好ましい。

(20) Al, Zr及びYを含む水溶液からAl, Zr及びYを含む第1沈殿を生成し、Al及びCeを含む水溶液からAl及びCeを含む第2沈殿を生成する。

【0132】

第2沈殿中のAl:Ceが1:0.5~1:10の範囲が好ましく、1:1~1:5の範囲がより好ましい。また第1沈殿中のAl:Zr+Yが1:8~4:1の範囲が好ましく、1:5~2:1の範囲がより好ましい。そしてZr:Yが0.8:0.2~0.2:0.8の範囲が好ましく、0.7:0.3~0.3:0.7の範囲がより好ましい。さらに金属元素の総量で表記して、第2沈殿:第1沈殿が1:0.6~1:4.2の範囲が好ましく、1:1.2~1:2.2の範囲がより好ましい。

(21) Al及びCeを含む水溶液からAl及びCeを含む第1沈殿を生成し、Yを除く希土類元素の一種及びAlを含む水溶液からYを除く希土類元素の一種及びAlを含む第2沈殿を生成し、Zr及びYを含む水溶液からZr及びYを含む第3沈殿を生成す

る。

### 【 0 1 3 3 】

第 1 沈殿中の Al : Ce が 1 : 0.5 ~ 1 : 10 の範囲が好ましく、1 : 1 ~ 1 : 5 の範囲がより好ましい。第 2 沈殿中の Al が第 1 沈殿中の Al の 0.1 ~ 10 倍であることが好ましく、0.2 ~ 5 倍であることがより好ましい。かつ第 2 沈殿中の Al と、Y を除く希土類元素が 1 : 0.005 ~ 1 : 0.1 の範囲が好ましく、1 : 0.008 ~ 1 : 0.05 の範囲がより好ましい。そして第 3 沈殿中の Zr : Y が 0.8 : 0.2 ~ 0.2 : 0.8 の範囲が好ましく、0.7 : 0.3 ~ 0.3 : 0.7 の範囲がより好ましい。さらに金属元素の総量で表記して、第 1 沈殿 : 第 3 沈殿が 1 : 0.5 ~ 1 : 4 の範囲が好ましく、1 : 1 ~ 1 : 2 の範囲がより好ましい。

(22) Zr 及び Y を含む水溶液から Zr 及び Y を含む第 1 沈殿を生成し、Y を除く希土類元素の一種及び Al を含む水溶液から Y を除く希土類元素の一種及び Al を含む第 2 沈殿を生成し、Al 及び Ce を含む水溶液から Al 及び Ce を含む第 3 沈殿を生成する。

### 【 0 1 3 4 】

第 3 沈殿中の Al : Ce が 1 : 0.5 ~ 1 : 10 の範囲が好ましく、1 : 1 ~ 1 : 5 の範囲がより好ましい。第 2 沈殿中の Al が第 3 沈殿中の Al の 0.1 ~ 10 倍であることが好ましく、0.2 ~ 5 倍であることがより好ましい。かつ第 2 沈殿中の Al と、Y を除く希土類元素が 1 : 0.005 ~ 1 : 0.1 の範囲が好ましく、1 : 0.008 ~ 1 : 0.05 の範囲がより好ましい。そして第 1 沈殿中の Zr : Y が 0.8 : 0.2 ~ 0.2 : 0.8 の範囲が好ましく、0.7 : 0.3 ~ 0.3 : 0.7 の範囲がより好ましい。さらに金属元素の総量で表記して、第 3 沈殿 : 第 1 沈殿が 1 : 0.5 ~ 1 : 4 の範囲が好ましく、1 : 1 ~ 1 : 2 の範囲がより好ましい。

(23) Al 及び Ce を含む水溶液から Al 及び Ce を含む第 1 沈殿を生成し、Y を除く希土類元素の一種及び Al を含む水溶液から Y を除く希土類元素の一種及び Al を含む第 2 沈殿を生成し、Al, Zr 及び Y を含む水溶液から Al, Zr 及び Y を含む第 3 沈殿を生成する。

### 【 0 1 3 5 】

第 1 沈殿中の Al : Ce が 1 : 0.5 ~ 1 : 10 の範囲が好ましく、1 : 1 ~ 1 : 5 の

範囲がより好ましい。第2沈殿中のAlが第1沈殿中のAlの0.1~10倍であることが好ましく、0.2~5倍であることがより好ましい。かつ第2沈殿中のAlと、Yを除く希土類元素が1 : 0.005~1 : 0.1の範囲が好ましく、1 : 0.008~1 : 0.05の範囲がより好ましい。そして第3沈殿中のAl : Zr + Yが1 : 8~4 : 1の範囲が好ましく、1 : 5~2 : 1の範囲がより好ましい。かつZr : Yが0.8 : 0.2~0.2 : 0.8の範囲が好ましく、0.7 : 0.3~0.3 : 0.7の範囲がより好ましい。さらに金属元素の総量で表記して、第1沈殿 : 第3沈殿が1 : 0.5~1 : 4の範囲が好ましく、1 : 1~1 : 2の範囲がより好ましい。

(24) Al, Zr及びYを含む水溶液からAl, Zr及びYを含む第1沈殿を生成し、Yを除く希土類元素の一種及びAlを含む水溶液からYを除く希土類元素の一種及びAlを含む第2沈殿を生成し、Al及びCeを含む水溶液からAl及びCeを含む第3沈殿を生成する。

#### 【0136】

第3沈殿中のAl : Ceが1 : 0.5~1 : 10の範囲が好ましく、1 : 1~1 : 5の範囲がより好ましい。第2沈殿中のAlが第3沈殿中のAlの0.1~10倍であることが好ましく、0.2~5倍であることがより好ましい。かつ第2沈殿中のAlと、Yを除く希土類元素が1 : 0.005~1 : 0.1の範囲が好ましく、1 : 0.008~1 : 0.05の範囲がより好ましい。そして第1沈殿中のAl : Zr + Yが1 : 8~4 : 1の範囲が好ましく、1 : 5~2 : 1の範囲がより好ましい。かつZr : Yが0.8 : 0.2~0.2 : 0.8の範囲が好ましく、0.7 : 0.3~0.3 : 0.7の範囲がより好ましい。さらに金属元素の総量で表記して、第3沈殿 : 第1沈殿が1 : 0.5~1 : 4の範囲が好ましく、1 : 1~1 : 2の範囲がより好ましい。

#### 【0137】

また本発明の一つの製造方法では、複数種の金属の酸塩の溶液をそれぞれ用意し、それぞれの酸塩の溶液とアルカリ溶液とを混合してそれぞれ沈殿を形成し、それぞれの沈殿の少なくとも一つを水又は水を含む溶液を分散媒とした懸濁状態または系内に水が十分に存在する状態で熟成処理を行い、それらの沈殿を混合した沈殿物を焼成している。この方法によっても本発明の複合酸化物を製造することができる。

## 【0138】

さらに本発明のもう一つの製造方法では、複数種の金属の酸塩の溶液をそれぞれ用意し、そのうち一種の酸塩の溶液とアルカリ溶液とを混合して沈殿を形成し、沈殿の少なくとも一つを水又は水を含む溶液を分散媒とした懸濁状態または系内に水が十分に存在する状態で熟成処理を行い、その後残りの酸塩の溶液を加えてさらに沈殿を形成し、次いで得られた沈殿物を焼成している。この方法によっても本発明の複合酸化物を製造することができる。

## 【0139】

さらにもう一つの本発明の製造方法では、複数種の金属の酸塩の溶液をそれぞれ用意し、そのうち少なくとも一種の酸塩の溶液とアルカリ溶液とを混合して沈殿を形成し、沈殿の少なくとも一つを水又は水を含む溶液を分散媒とした懸濁状態または系内に水が十分に存在する状態で熟成処理を行い、その後残りの酸塩の溶液を加えてさらに沈殿を形成し、水又は水を含む溶液を分散媒とした懸濁状態または系内に水が十分に存在する状態で熟成処理を行った後に得られた沈殿物を焼成している。

## 【0140】

すなわち本発明の製造方法によって得られる複合酸化物では、一次粒子が凝集して生成する凝集粒子において、中心部分と表面部分とで金属元素の分布が異なることとなり、用いる酸塩の種類を適切に選択することで前述した本発明の複合酸化物を容易に製造することができる。

## 【0141】

酸塩としては必要とされる水又はアルコールへの溶解度を有するものであれば特に制限がないが、硝酸塩が特に好ましく用いられる。アルカリ溶液としては、アンモニア、炭酸アンモニウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウムなどを溶解した水溶液、アルコール溶液が使用できる。焼成時に揮散するアンモニア、炭酸アンモニウムが特に好ましい。なお、アルカリ溶液のpHは、8以上であることがより好ましい。

## 【0142】

沈殿の析出方法には様々な調節方法があり、アンモニア水などを瞬時に添加し

強撈拌する方法や、過酸化水素などを加えることで酸化物前駆体の沈殿し始める pH を調節した後、アンモニア水などで沈殿を析出させる方法などがある。またアンモニア水などで中和させる際にかかる時間を十分に長くし、好ましくは 10 分以上で中和させる方法や、pH をモニターしながら段階的に中和する又は所定の pH に保つような緩衝溶液を添加する方法などがある。

## 【 0 1 4 3 】

沈殿を生成する過程において、常に 1000 / 秒以上のせん断速度で撈拌することが望ましい。これにより生成する酸化物前駆体の粒径を微細化することができ、凝集粒子の粒径をより小さくすることができる。なお酸化物前駆体の粒径は 3  $\mu$  m 以下とすることが望ましい。粒径がこれより大きくなると、生成する凝集粒子の粒径が大きくなりすぎて比表面積の低下により活性が低下してしまう。

## 【 0 1 4 4 】

また酸塩の溶液を添加するには、酸塩の溶液を一度に添加するのが好ましい。これにより沈殿粒子の粒径をより微細とすることができ、50 nm 以下の複合酸化物又は固溶体微粒子が凝集した凝集粒子を容易に製造することができる。そして逐次添加するには、2 段階以上の複数段階で行うことができ、段階の上限は特に規制されない。

## 【 0 1 4 5 】

そして、水又は水を含む溶液を分散媒とした懸濁状態または系内に水が十分に存在する状態で沈殿物を加温する熟成処理を行うことがさらに望ましい。これにより、メカニズムは不明であるが、平均直径が 100 nm 以下の A 相の微粒子と平均直径が 30 nm 以下の B 相の微粒子とからなり A 相からなる微粒子は粒子間に 5 ~ 20 nm の細孔を狭い細孔分布で有し B 相からなる微粒子の大部分は細孔内に分散した平均粒径が 20  $\mu$  m 以下の凝集粒子からなる複合酸化物が得られる。

## 【 0 1 4 6 】

熟成処理は、系内に水分が十分に存在している状態で、沈殿を含む溶液ごとオートクレーブなどの耐圧、耐熱容器中で加熱して行い、その後溶媒を蒸発させ、焼成することで行うことができる。あるいは濾別された沈殿物を水蒸気の存在下で焼成してもよい。この場合は、飽和水蒸気雰囲気中で焼成することが好ましい。

## 【 0 1 4 7 】

上記した熟成処理を行った場合には、加温の熱によって溶解・再析出が促進されるとともに粒子の成長が生じる。この場合は、酸塩の全てを中和できる当量以上の塩基で中和することが望ましい。これにより酸化物前駆体がより均一に熟成され、細孔が効果的に形成されるとともに、例えば $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ 固溶体などの固溶がさらに促進される。

## 【 0 1 4 8 】

この熟成処理は、室温以上、好ましくは 100～ 200℃で、さらに好ましくは 100～ 150℃で行うことが望ましい。100℃未満の加温では熟成の促進効果が小さく、熟成に要する時間が長大となる。また 200℃より高い温度では、10気圧以上に耐えうる合成装置が必要となり、設備コストが高くなる。

## 【 0 1 4 9 】

上記した製造方法では、沈殿の少なくとも一種が熟成され、他の沈殿と混合された沈殿物を焼成している。熟成された沈殿から、上記A相の微粒子が形成される。本発明のもう一つの製造方法では、逐次共沈法で生成する沈殿の少なくとも一つが熟成される。これによりその沈殿からA相の微粒子が形成される。

## 【 0 1 5 0 】

得られた沈殿は、300～ 900℃で焼成されることが望ましい。焼成温度が 300℃未満であると、触媒として高温耐久試験を行った場合に触媒金属の粒成長が生じやすく、耐硫黄被毒性も低下する。また焼成温度が 900℃を超えると、比表面積が著しく低下する場合があります好ましくない。

## 【 0 1 5 1 】

そして本発明の複合酸化物に触媒金属を担持することで、本発明の排ガス浄化用触媒が得られる。本発明の触媒は、例えばガソリンエンジン、ディーゼルエンジンあるいはガスエンジン（GHP）などからの排ガスの浄化に利用できる。また複合酸化物に触媒金属に加えてさらに $\text{NO}_x$ 吸蔵材を担持すれば、 $\text{NO}_x$ 吸蔵還元型の触媒とすることができる。このような $\text{NO}_x$ 吸蔵還元型の触媒によれば、耐硫黄被毒性にきわめて優れている。

## 【 0 1 5 2 】

$\text{NO}_x$  吸蔵材を担持する場合の $\text{NO}_x$  吸蔵材としては、アルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類元素から選ばれる少なくとも1種であり、Li, Na, K, Mg, Sr, Ba, Ce及びPrから選ばれる少なくとも一種が望ましい。アルカリ金属は高温域における $\text{NO}_x$  吸蔵能が高く、アルカリ土類金属は低温域における $\text{NO}_x$  吸蔵能が高いため、両者を併用することが好ましく中でもK及びBaを併用するとよい。この $\text{NO}_x$  吸蔵材は、炭酸塩などの塩あるいは酸化物、水酸化物などの状態で担持される。

## 【0153】

$\text{NO}_x$  吸蔵材の担持量は、触媒1リットル当たり 0.1～ 1.2モル担持されていることが望ましい。なお $\text{NO}_x$  吸蔵材の担持量が多すぎると、貴金属が $\text{NO}_x$  吸蔵材で覆われる現象が生じ、 $\text{NO}_x$  浄化活性が低下するようになる。

## 【0154】

また本発明の排ガス浄化用触媒を製造するには、上記製造方法により得られた本発明の複合酸化物に触媒金属を後担持すればよい。また本発明の排ガス浄化用触媒の製造方法のように、金属の酸塩の水溶液の少なくとも一種に触媒金属を含ませておけば、複合酸化物の製造と同時に触媒金属を担持させることができる。触媒金属は、硝酸塩、錯体などの水溶性化合物の状態で水溶液中に含ませることができる。

## 【0155】

そしてこのような製造方法によれば、触媒金属が沈殿に取り込まれた状態の沈殿物が生成し、それを焼成することで複合酸化物の凝集粒子中に触媒金属が含まれた触媒粒子が得られる。したがって触媒粒子中には触媒金属が高分散状態で均一に存在し、かつ触媒金属粒子は酸化物微粒子によって取り囲まれた状態となっているため、活性が向上するとともに粒成長も一層抑制される。

## 【0156】

## 【実施例】

以下、実施例及び比較例により本発明を具体的に説明する。なお以下の記載において、 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ などハイフンで結んだ記載は複合酸化物又は固溶体を意味する。

(1) Al, Ce, Zr, La系複合酸化物粉末を担体とした排ガス浄化用触媒

実施例 1 ～ 7 及び比較例 1 ～ 2 に用いた複合酸化物粉末を製造するのに用いた水溶液の組成を表 1 に示す。

【 0 1 5 7 】

【表 1】

	含まれる金属元素とモル比							
	水溶液 A				水溶液 B			
	Al	Ce	Zr	La	Al	Ce	Zr	La
実施例 1	1	1	1	—	8.4	—	—	0.12
実施例 2	8.4	—	—	0.12	1	1	1	—
実施例 3	—	1	1	—	9.4	—	—	0.12
実施例 4	9.4	—	—	0.12	—	1	1	—
実施例 5	0.5	1	1	—	8.9	—	—	0.12
実施例 6	2	1	1	—	7.4	—	—	0.12
実施例 7	3	1	1	—	6.4	—	—	0.12
実施例 8	1	1	1	—	8.4	—	—	—
実施例 9	8.4	—	—	—	1	1	1	—
実施例 10	9.4	—	—	—	—	1	1	—
実施例 11	—	1	1	—	9.4	—	—	—
比較例 1	9.4	1	1	0.12	—	—	—	—
比較例 2	9.4	1	1	—	—	—	—	—

【 0 1 5 8 】

(実施例 1)

硝酸アルミニウム 9 水和物 1.0 モルと、硝酸セリウム 6 水和物 1.0 モルと、オキシ硝酸ジルコニル 2 水和物 1.0 モルと、濃度 30 重量%の過酸化水素水 ( $\text{H}_2\text{O}_2$  として 1.1 モル含有) 124 g を純水  $2500\text{cm}^3$  に溶解し、水溶液 A を調製した。

【 0 1 5 9 】

一方、硝酸アルミニウム 9 水和物 8.4 モルと、硝酸ランタン 6 水和物 0.12 モルを純水  $2500\text{cm}^3$  に溶解し、水溶液 B を調製した。

【 0 1 6 0 】

さらに全ての硝酸根を中和できる量の 1.2 倍モルの  $\text{NH}_3$  を含む中和水溶液を  $2500\text{cm}^3$  調製した。

【 0 1 6 1 】

反応容器に中和水溶液の全量を入れてメカニカルスターラー及びホモジナイザで攪拌しながら水溶液 A を加え、そのまま 1 時間攪拌後、水溶液 B を加えさらに 1 時間攪拌した。ホモジナイザによれば、1000/秒以上のせん断速度で攪拌さ

れる。得られた沈殿物（酸化物前駆体）を濾過・洗浄し、大気中にて 300℃で3時間乾燥し、さらに 500℃で1時間仮焼した。この仮焼粉末を大気中にて 700℃で5時間焼成し、湿式ボールミルにてメジアン径  $D_{50} \approx 10 \mu\text{m}$  に粉碎して、複合酸化物粉末を調製した。

## 【0162】

この複合酸化物粉末をFE-TEMで観察し、またEPMAで分析したところ、模式的構成を図1に示すように、粒径約  $10 \mu\text{m}$  の凝集粒子1からなっていた。凝集粒子1は粒径10nm以下の3種類の一次粒子10, 11, 12から主として構成されている。一次粒子10は  $\text{Al}_2\text{O}_3$  からなり、一次粒子11は  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  からなり、一次粒子12は  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$  複合酸化物からなる。また図1にも示すように一次粒子11が凝集粒子1の内部に多く分布し、一次粒子12は凝集粒子1の表面側に多く分布していた。また内部には  $\text{Al}_2\text{O}_3$  一次粒子10も存在している。

## 【0163】

そしてEPMAによる分析の結果、表面側の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  量は全  $\text{Al}_2\text{O}_3$  量の70mol%であり、表面側の  $\text{La}_2\text{O}_3$  量は全  $\text{La}_2\text{O}_3$  量の70mol%であった。また内部の  $\text{CeO}_2$  量は全  $\text{CeO}_2$  量の65mol%であった。

## 【0164】

この複合酸化物粉末 400 g と、硝酸アルミニウム 6 水和物 42 g と、擬ペーマイト 7.2 g と、純水 300 g とを湿式ボールミルにて粉碎・混合し、メジアン径  $D_{50} = 7 \mu\text{m}$  のスラリーを調製した。このスラリーをコージェライト製ハニカム担体基材（400セル/インチ）に 200 g/L コートし、110℃で通風乾燥した後、600℃で1時間焼成してコート層を形成した。その後、 $\text{Pt}(\text{NO}_2)_2(\text{NH}_3)_2$  水溶液と  $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$  水溶液を用いてPtとRhを順次担持し、大気中にて焼成して触媒を調製した。焼成条件は、Ptの場合には 300℃で1時間とし、Rhの場合には 120℃で6時間とした。Ptは 1.5 g/L 担持され、Rhは 0.3 g/L 担持されている。

## 【0165】

## （実施例2）

表1に示す組成の水溶液Aと水溶液Bを用いたこと以外は実施例1と同様にして複合酸化物粉末を調製した。

## 【0166】

この複合酸化物粉末をFE-TEMで観察し、またEPMAで分析したところ、実施例1と同様に粒径約 $10\mu\text{m}$ の凝集粒子からなっていた。そして、主として $\text{Al}_2\text{O}_3$ からなる一次粒子及び $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ からなる一次粒子が凝集粒子の表面側に多く分布し、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ からなる一次粒子は凝集粒子の内部に多く分布していた。

## 【0167】

そしてEPMAによる分析の結果、表面側の $\text{CeO}_2$ 量は全 $\text{CeO}_2$ 量の70mol%であり、内部の $\text{La}_2\text{O}_3$ 量は全 $\text{La}_2\text{O}_3$ 量の70mol%であった。また内部の $\text{Al}_2\text{O}_3$ 量は全 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 量の70mol%であった。

## 【0168】

この複合酸化物を用い、実施例1と同様にして触媒を調製した。

## 【0169】

## (実施例3)

硝酸セリウム6水和物 1.0モルと、オキシ硝酸ジルコニル2水和物 1.0モルと、濃度30重量%の過酸化水素水( $\text{H}_2\text{O}_2$ として 1.1モル含有) 124gを純水 2500 $\text{cm}^3$ に溶解し、水溶液Aを調製した。

## 【0170】

硝酸アルミニウム9水和物 9.4モルと、硝酸ランタン6水和物0.12モルを純水 2500 $\text{cm}^3$ に溶解し、水溶液Bを調製した。

## 【0171】

この水溶液Aと水溶液Bを用いたこと以外は実施例1と同様にして複合酸化物粉末を調製した。この複合酸化物粉末をFE-TEMで観察し、またEPMAで分析したところ、実施例1と同様に粒径約 $10\mu\text{m}$ の凝集粒子からなっていた。凝集粒子は粒径10nm以下の主として2種類の一次粒子からなり、 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ よりなる一次粒子と、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ よりなる一次粒子とから構成されていた。そして $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ からなる一次粒子が凝集粒子の表面に多く分布し、 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ よりなる一次粒子が凝集粒子の内部に多く分布していた。

## 【0172】

そしてEPMAによる分析の結果、表面側の $\text{Al}_2\text{O}_3$ 量は全 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 量の80mol%であり

、表面側の  $\text{La}_2\text{O}_3$  量は全  $\text{La}_2\text{O}_3$  量の 80mol% であった。また内部の  $\text{CeO}_2$  量は全  $\text{CeO}_2$  量の 75mol% であった。

【0 1 7 3】

この複合酸化物を用い、実施例 1 と同様にして触媒を調製した。

【0 1 7 4】

(実施例 4)

表 1 に示す組成の水溶液 A と水溶液 B を実施例 3 と同様に調製して用いたこと以外は実施例 1 と同様にして複合酸化物粉末を調製した。

【0 1 7 5】

この複合酸化物粉末の全体の組成は実施例 3 と同様であるが、FE-TEM で観察し、また EPMA で分析したところ、 $\text{CeO}_2$ - $\text{ZrO}_2$  よりなる一次粒子が凝集粒子の表面に多く分布し、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{La}_2\text{O}_3$  からなる一次粒子が凝集粒子の内部に多く分布していた。

【0 1 7 6】

そして EPMA による分析の結果、表面側の  $\text{CeO}_2$  量は全  $\text{CeO}_2$  量の 75mol% であり、内部の  $\text{La}_2\text{O}_3$  量は全  $\text{La}_2\text{O}_3$  量の 75mol% であった。また内部の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  量は全  $\text{Al}_2\text{O}_3$  量の 80mol% であった。

【0 1 7 7】

この複合酸化物を用い、実施例 1 と同様にして触媒を調製した。

【0 1 7 8】

(実施例 5 ～ 7)

表 1 に示すように、水溶液 A 及び水溶液 B 中の硝酸アルミニウム濃度が異なること以外は実施例 1 と同様にして複合酸化物粉末を調製し、実施例 1 と同様にして触媒を調製した。また実施例 1 と同様にして各複合酸化物粉末を分析したところ、その構成は凝集粒子の表面及び内部の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  量が異なること以外は、表 1 に示すように実施例 1 と同様であった。いずれも凝集粒子の表面と内部とで金属元素の分布が異なっている。

【0 1 7 9】

(実施例 8)

硝酸ランタンを用いず、表 1 に示す組成の水溶液 A と水溶液 B を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして複合酸化物粉末を調製した。

## 【 0 1 8 0 】

この複合酸化物粉末を FE-TEM で観察し、また EPMA で分析したところ、粒径約 10  $\mu$  m の凝集粒子からなっていた。凝集粒子は粒径 10 nm 以下の主として 2 種類の一次粒子から構成され、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  からなる一次粒子と、 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  からなる一次粒子とから構成されている。また  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  が凝集粒子の内部に多く分布し、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  は凝集粒子の表面側に多く分布していた。

## 【 0 1 8 1 】

そして EPMA による分析の結果、表面側の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  量は全  $\text{Al}_2\text{O}_3$  量の 65 mol % であった。また内部の  $\text{CeO}_2$  量は全  $\text{CeO}_2$  量の 70 mol % であった。

## 【 0 1 8 2 】

この複合酸化物粉末を用い、実施例 1 と同様にして触媒を調製した。

## 【 0 1 8 3 】

## (実施例 9)

硝酸ランタンを用いず、表 1 に示す組成の水溶液 A と水溶液 B を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして複合酸化物粉末を調製した。

## 【 0 1 8 4 】

この複合酸化物粉末を FE-TEM で観察し、また EPMA で分析したところ、粒径約 10  $\mu$  m の凝集粒子からなっていた。凝集粒子は粒径 10 nm 以下の主として 2 種類の一次粒子から構成され、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  からなる一次粒子と、 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  からなる一次粒子とから構成されている。また  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  が凝集粒子の表面側に多く分布し、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  は凝集粒子の内部に多く分布していた。

## 【 0 1 8 5 】

そして EPMA による分析の結果、内部の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  量は全  $\text{Al}_2\text{O}_3$  量の 70 mol % であった。また表面側の  $\text{CeO}_2$  量は全  $\text{CeO}_2$  量の 75 mol % であった。

## 【 0 1 8 6 】

この複合酸化物粉末を用い、実施例 1 と同様にして触媒を調製した。

## 【 0 1 8 7 】

## (実施例10)

硝酸ランタンを用いず、表1に示す組成の水溶液Aと水溶液Bを用いたこと以外は実施例1と同様にして複合酸化物粉末を調製した。

## 【0188】

この複合酸化物粉末をFE-TEMで観察し、またEPMAで分析したところ、粒径約10  $\mu\text{m}$ の凝集粒子からなっていた。凝集粒子は粒径10nm以下の主として2種類の一次粒子から構成され、 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 固溶体からなる一次粒子と、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ からなる一次粒子とから構成されている。また  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ が凝集粒子の表面側に多く分布し、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ は凝集粒子1の内部に多く分布していた。

## 【0189】

そしてEPMAによる分析の結果、内部の  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 量は全  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 量の80mol%であった。また表面側の $\text{CeO}_2$ 量は全 $\text{CeO}_2$ 量の75mol%であった。

## 【0190】

この複合酸化物粉末を用い、実施例1と同様にして触媒を調製した。

## 【0191】

## (実施例11)

硝酸ランタンを用いず、表1に示す組成の水溶液Aと水溶液Bを用いたこと以外は実施例1と同様にして複合酸化物粉末を調製した。

## 【0192】

この複合酸化物粉末をFE-TEMで観察し、またEPMAで分析したところ、粒径約10  $\mu\text{m}$ の凝集粒子からなっていた。凝集粒子は粒径10nm以下の主として2種類の一次粒子から構成され、 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ からなる一次粒子と、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ からなる一次粒子とから構成されている。また  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ が凝集粒子の内部に多く分布し、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ は凝集粒子の表面側に多く分布していた。

## 【0193】

そしてEPMAによる分析の結果、表面側の  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 量は全  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 量の80mol%であった。また内部の $\text{CeO}_2$ 量は全 $\text{CeO}_2$ 量の70mol%であった。

## 【0194】

この複合酸化物粉末を用い、実施例1と同様にして触媒を調製した。

## 【 0 1 9 5 】

## (比較例 1)

硝酸アルミニウム 9 水和物 4.7 モルと、硝酸セリウム 6 水和物 1.0 モルと、オキシ硝酸ジルコニル 2 水和物 1.0 モルと、硝酸ランタン 6 水和物 0.12 モルと、濃度 30 重量% の過酸化水素水 ( $\text{H}_2\text{O}_2$  として 1.1 モル含有) 124 g を純水  $1400\text{cm}^3$  に溶解し、水溶液 A を調製した。

## 【 0 1 9 6 】

さらに全ての硝酸根を中和できる量の 1.2 倍モルの  $\text{NH}_3$  を含む  $2000\text{cm}^3$  の水溶液を調製した。

## 【 0 1 9 7 】

反応容器に中和水溶液全量を入れてメカニカルスターラー及びホモジナイザで攪拌しながら水溶液 A のみを加えたこと以外は実施例 1 と同様にして複合酸化物粉末を調製した。

## 【 0 1 9 8 】

この複合酸化物粉末は模式的構成を図 2 に示すように、粒径約  $10\mu\text{m}$  の凝集粒子 2 からなっている。この複合酸化物粉末を FE-TEM で観察し、また EPMA で分析したところ、図 2 に示すように、凝集粒子 2 は粒径  $10\text{nm}$  以下の主として 4 種類の一次粒子 20, 21, 22, 23 がほぼ均一に分散して構成されている。一次粒子 20 は  $\text{Al}_2\text{O}_3$  からなり、一次粒子 21 は  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  からなり、一次粒子 22 は  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$  からなり、一次粒子 23 は  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$  からなる。そして EPMA による分析の結果、凝集粒子 2 は、表面側から内部までほぼ均一な金属分布となっていた。また  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$  の量は僅かであり、 $\text{La}_2\text{O}_3$  は大部分が  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  に固溶していた。

## 【 0 1 9 9 】

この複合酸化物粉末を用い、実施例 1 と同様にして触媒を調製した。

## 【 0 2 0 0 】

## (比較例 2)

硝酸アルミニウム 9 水和物 4.7 モルと、硝酸セリウム 6 水和物 1.0 モルと、オキシ硝酸ジルコニル 2 水和物 1.0 モルと、濃度 30 重量% の過酸化水素水 ( $\text{H}_2\text{O}_2$  として 1.1 モル含有) 124 g を純水  $5000\text{cm}^3$  に溶解し、水溶液 A を調製した。

## 【0201】

さらに全ての硝酸根を中和できる量の 1.2 倍モルの  $\text{NH}_3$  を含む  $2000\text{cm}^3$  の水溶液を調製した。

## 【0202】

反応容器に中和水溶液全量を入れてメカニカルスターラー及びホモジナイザで攪拌しながら水溶液 A のみを加えたこと以外は実施例 1 と同様にして複合酸化物粉末を調製した。

## 【0203】

この複合酸化物粉末は比較例 1 と同様に、粒径約  $10\mu\text{m}$  の凝集粒子からなっている。この複合酸化物粉末を FE-TEM で観察し、また EPMA で分析したところ、凝集粒子は粒径  $10\text{nm}$  以下の  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  からなる主として 2 種類の一次粒子がほぼ均一に分散して構成されている。そして EPMA による分析の結果、凝集粒子は、表面側から内部までほぼ均一な金属分布となっていた。

## 【0204】

この複合酸化物粉末を用い、実施例 1 と同様にして触媒を調製した。

(2) Al, Zr, Ti, La 系複合酸化物粉末を担体とした排ガス浄化用触媒

実施例 12～15 及び比較例 3～4 に用いた複合酸化物粉末を製造するのに用いた水溶液の組成を表 2 に示す。

## 【0205】

【表 2】

	含まれる金属元素とモル比							
	水溶液 A				水溶液 B			
	Al	Zr	La	Ti	Al	Zr	La	Ti
実施例 12	1	0.6	—	0.4	3.7	—	—	—
実施例 13	3.7	—	—	—	1	0.6	—	0.4
実施例 14	1	0.6	—	0.4	3.7	—	0.06	—
実施例 15	3.7	—	0.06	—	1	0.6	—	0.4
比較例 3	4.7	0.6	—	0.4	—	—	—	—
比較例 4	4.7	0.6	0.06	0.4	—	—	—	—

## 【0206】

(実施例 12)

Ti 源として四塩化チタン溶液を用い、表 2 に示す組成の水溶液 A と水溶液 B を

用いたこと以外は実施例 1 と同様にして複合酸化物粉末を調製した。

【 0 2 0 7 】

この複合酸化物粉末をFE-TEMで観察し、またEPMAで分析したところ、粒径約10  $\mu$  mの凝集粒子からなっていた。凝集粒子は粒径10nm以下の主として4種類の一次粒子から構成され、 $ZrO_2$ - $TiO_2$ からなる一次粒子と、 $Al_2O_3$ からなる一次粒子と、 $ZrO_2$ からなる一次粒子と、 $TiO_2$ からなる一次粒子とから構成されている。また $ZrO_2$ - $TiO_2$ 及び $ZrO_2$ 、 $TiO_2$ からなる一次粒子が凝集粒子の内部に多く分布し、 $Al_2O_3$ は凝集粒子の表面側に多く分布していた。

【 0 2 0 8 】

そしてEPMAによる分析の結果、表面側の  $Al_2O_3$ 量は全  $Al_2O_3$ 量の60mol%であった。また内部の $TiO_2$ 量は全 $TiO_2$ 量の65mol%であった。

【 0 2 0 9 】

この複合酸化物粉末を用い、実施例 1 と同様にして触媒を調製した。

【 0 2 1 0 】

(実施例13)

Ti源として四塩化チタン溶液を用い、表2に示す組成の水溶液Aと水溶液Bを用いたこと以外は実施例 1 と同様にして複合酸化物粉末を調製した。

【 0 2 1 1 】

この複合酸化物粉末をFE-TEMで観察し、またEPMAで分析したところ、粒径約10  $\mu$  mの凝集粒子からなっていた。凝集粒子は実施例12と同様の粒径10nm以下の主として4種類の一次粒子から構成され、 $ZrO_2$ - $TiO_2$ 及び $ZrO_2$ 、 $TiO_2$ からなる一次粒子が凝集粒子の表面側に多く分布し、 $Al_2O_3$ は凝集粒子の内部に多く分布していた。

【 0 2 1 2 】

そしてEPMAによる分析の結果、表面側の $TiO_2$ 量は全 $TiO_2$ 量の70mol%であった。また内部の  $Al_2O_3$ 量は全  $Al_2O_3$ 量の70mol%であった。

【 0 2 1 3 】

この複合酸化物粉末を用い、実施例 1 と同様にして触媒を調製した。

【 0 2 1 4 】

## (実施例14)

Ti源として四塩化チタン溶液を用い、表2に示す組成の水溶液Aと水溶液Bを用いたこと以外は実施例1と同様にして複合酸化物粉末を調製した。

## 【0215】

この複合酸化物粉末をFE-TEMで観察し、またEPMAで分析したところ、粒径約10  $\mu$ mの凝集粒子からなっていた。凝集粒子は粒径10nm以下の主として5種類の一次粒子から構成され、 $ZrO_2$ - $TiO_2$ からなる一次粒子と、 $Al_2O_3$ - $La_2O_3$ からなる一次粒子と、 $Al_2O_3$ からなる一次粒子と、 $TiO_2$ からなる一次粒子と、 $ZrO_2$ からなる一次粒子とから構成されている。また  $ZrO_2$ - $TiO_2$ 及び $ZrO_2$ 、 $TiO_2$ が凝集粒子の内部に多く分布し、 $Al_2O_3$ - $La_2O_3$ は凝集粒子の表面側に多く分布していた。

## 【0216】

そしてEPMAによる分析の結果、表面側の  $Al_2O_3$ 量は全  $Al_2O_3$ 量の60mol%であった。また表面側の  $La_2O_3$ 量は全  $La_2O_3$ 量の60mol%であり、内部の $TiO_2$ 量は全 $TiO_2$ 量の70mol%であった。

## 【0217】

この複合酸化物粉末を用い、実施例1と同様にして触媒を調製した。

## 【0218】

## (実施例15)

Ti源として四塩化チタン溶液を用い、表2に示す組成の水溶液Aと水溶液Bを用いたこと以外は実施例1と同様にして複合酸化物粉末を調製した。

## 【0219】

この複合酸化物粉末をFE-TEMで観察し、またEPMAで分析したところ、粒径約10  $\mu$ mの凝集粒子からなっていた。凝集粒子は粒径10nm以下の主として5種類の一次粒子から構成され、 $ZrO_2$ - $TiO_2$ からなる一次粒子と、 $Al_2O_3$ - $La_2O_3$ からなる一次粒子と、 $Al_2O_3$ からなる一次粒子と、 $TiO_2$ からなる一次粒子と、 $ZrO_2$ からなる一次粒子とから構成されている。また  $ZrO_2$ - $TiO_2$ が凝集粒子の表面側に多く分布し、 $Al_2O_3$ - $La_2O_3$ は凝集粒子の内部に多く分布していた。

## 【0220】

そしてEPMAによる分析の結果、表面側の $TiO_2$ 量は全 $TiO_2$ 量の65mol%であった。

また内部の  $\text{La}_2\text{O}_3$  量は全  $\text{La}_2\text{O}_3$  量の 60mol% であり、内部の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  量は全  $\text{Al}_2\text{O}_3$  量の 60mol% であった。

【0 2 2 1】

この複合酸化物粉末を用い、実施例 1 と同様にして触媒を調製した。

【0 2 2 2】

(比較例 3)

Ti 源として四塩化チタン溶液を用い、表 2 に示す組成の水溶液 A のみを用いたこと以外は比較例 1 と同様にして複合酸化物粉末を調製した。

【0 2 2 3】

この複合酸化物粉末は比較例 1 と同様に、粒径約  $10\mu\text{m}$  の凝集粒子からなっている。この複合酸化物粉末を FE-TEM で観察し、また EPMA で分析したところ、凝集粒子は実施例 12 と同様の粒径 10nm 以下の主として 4 種類の一次粒子がほぼ均一に分散して構成されている。そして EPMA による分析の結果、凝集粒子は、表面側から内部まではほぼ均一な金属分布となっていた。

【0 2 2 4】

この複合酸化物粉末を用い、実施例 1 と同様にして触媒を調製した。

【0 2 2 5】

(比較例 4)

Ti 源として四塩化チタン溶液を用い、表 2 に示す組成の水溶液 A のみを用いたこと以外は比較例 1 と同様にして複合酸化物粉末を調製した。

【0 2 2 6】

この複合酸化物粉末は、粒径約  $10\mu\text{m}$  の凝集粒子からなっている。この複合酸化物粉末を FE-TEM で観察し、また EPMA で分析したところ、凝集粒子は粒径 10nm 以下の主として 5 種類の一次粒子からなり、 $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$  からなる一次粒子と、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  からなる一次粒子と、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$  からなる一次粒子と、 $\text{TiO}_2$  からなる一次粒子と、 $\text{ZrO}_2$  からなる一次粒子とがほぼ均一に分散して構成されている。そして EPMA による分析の結果、凝集粒子は、表面側から内部まではほぼ均一な金属分布となっていた。

【0 2 2 7】

この複合酸化物粉末を用い、実施例 1 と同様にして触媒を調製した。

(3) Al, Ce, La 系複合酸化物粉末を担体とした排ガス浄化用触媒

実施例 16～19 及び比較例 5～6 に用いた複合酸化物粉末を製造するのに用いた水溶液の組成を表 3 に示す。

【 0 2 2 8 】

【表 3】

	含まれる金属元素とモル比					
	水溶液 A			水溶液 B		
	Al	Ce	La	Al	Ce	La
実施例 16	1	5	—	1	—	0.03
実施例 17	1	—	0.03	1	5	—
実施例 18	1	5	—	1	—	—
実施例 19	1	—	—	1	5	—
比較例 5	2	5	0.03	—	—	—
比較例 6	2	5	—	—	—	—

【 0 2 2 9 】

(実施例 16)

表 3 に示す組成の水溶液 A と水溶液 B を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして複合酸化物粉末を調製した。

【 0 2 3 0 】

この複合酸化物粉末を FE-TEM で観察し、また EPMA で分析したところ、粒径約 10  $\mu$ m の凝集粒子からなっていた。凝集粒子は粒径 10nm 以下の主として 3 種類の一次粒子から構成され、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{La}_2\text{O}_3$  複合酸化物からなる一次粒子と、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  からなる一次粒子と、 $\text{CeO}_2$  からなる一次粒子とから構成されている。また  $\text{CeO}_2$  が凝集粒子の内部に多く分布し、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{La}_2\text{O}_3$  は凝集粒子の表面側に多く分布していた。

【 0 2 3 1 】

そして EPMA による分析の結果、表面側の  $\text{La}_2\text{O}_3$  量は全  $\text{La}_2\text{O}_3$  量の 60mol% であり、内部の  $\text{CeO}_2$  量は全  $\text{CeO}_2$  量の 70mol% であった。

【 0 2 3 2 】

この複合酸化物粉末を用い、実施例 1 と同様にして触媒を調製した。

【 0 2 3 3 】

## (実施例17)

表 3 に示す組成の水溶液 A と水溶液 B を用いたこと以外は実施例 1 と同様に  
して複合酸化物粉末を調製した。

## 【 0 2 3 4 】

この複合酸化物粉末をFE-TEMで観察し、またEPMAで分析したところ、粒径約10  
 $\mu\text{m}$ の凝集粒子からなっていた。凝集粒子は粒径10nm以下の主として3種類の一  
次粒子から構成され、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{La}_2\text{O}_3$ 複合酸化物からなる一次粒子と、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ から  
なる一次粒子と、 $\text{CeO}_2$ からなる一次粒子とから構成されている。また $\text{CeO}_2$ が凝集  
粒子の表面側に多く分布し、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{La}_2\text{O}_3$ は凝集粒子の内部に多く分布していた  
。

## 【 0 2 3 5 】

そしてEPMAによる分析の結果、内部の  $\text{La}_2\text{O}_3$ 量は全  $\text{La}_2\text{O}_3$ 量の60mol%であり、  
表面側の $\text{CeO}_2$ 量は全 $\text{CeO}_2$ 量の70mol%であった。

## 【 0 2 3 6 】

この複合酸化物粉末を用い、実施例 1 と同様にして触媒を調製した。

## 【 0 2 3 7 】

## (実施例18)

表 3 に示す組成の水溶液 A と水溶液 B を用いたこと以外は実施例 1 と同様にし  
て複合酸化物粉末を調製した。

## 【 0 2 3 8 】

この複合酸化物粉末をFE-TEMで観察し、またEPMAで分析したところ、粒径約10  
 $\mu\text{m}$ の凝集粒子からなっていた。凝集粒子は粒径10nm以下の主として2種類の一  
次粒子から構成され、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ からなる一次粒子と、 $\text{CeO}_2$ からなる一次粒子とから  
構成されている。また $\text{CeO}_2$ が凝集粒子の内部に多く分布し、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ は凝集粒子の  
表面側に多く分布していた。

## 【 0 2 3 9 】

そしてEPMAによる分析の結果、表面側の  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 量は全  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 量の65mol%であり  
、内部の $\text{CeO}_2$ 量は全 $\text{CeO}_2$ 量の65mol%であった。

## 【 0 2 4 0 】

この複合酸化物粉末を用い、実施例 1 と同様にして触媒を調製した。

【 0 2 4 1 】

(実施例 19)

表 3 に示す組成の水溶液 A と水溶液 B を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして複合酸化物粉末を調製した。

【 0 2 4 2 】

この複合酸化物粉末を FE-TEM で観察し、また EPMA で分析したところ、粒径約  $10\ \mu\text{m}$  の凝集粒子からなっていた。凝集粒子は粒径  $10\text{nm}$  以下の主として 2 種類の一次粒子から構成され、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  からなる一次粒子と、 $\text{CeO}_2$  からなる一次粒子とから構成されている。また  $\text{CeO}_2$  が凝集粒子の表面側に多く分布し、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  は凝集粒子の内部に多く分布していた。

【 0 2 4 3 】

そして EPMA による分析の結果、内部の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  量は全  $\text{Al}_2\text{O}_3$  量の  $60\text{mol}\%$  であり、表面側の  $\text{CeO}_2$  量は全  $\text{CeO}_2$  量の  $60\text{mol}\%$  であった。

【 0 2 4 4 】

この複合酸化物粉末を用い、実施例 1 と同様にして触媒を調製した。

【 0 2 4 5 】

(比較例 5)

表 3 に示す組成の水溶液 A のみを用いたこと以外は比較例 1 と同様にして複合酸化物粉末を調製した。この複合酸化物粉末を FE-TEM で観察し、また EPMA で分析したところ、粒径約  $10\ \mu\text{m}$  の凝集粒子からなっていた。凝集粒子は粒径  $10\text{nm}$  以下の主として 4 種類の一次粒子から構成され、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  からなる一次粒子と、 $\text{CeO}_2$  からなる一次粒子と、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$  からなる一次粒子と、 $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$  からなる一次粒子とがほぼ均一に分散して構成されている。そして EPMA による分析の結果、凝集粒子は、表面側から内部までほぼ均一な金属分布となっていた。

【 0 2 4 6 】

この複合酸化物粉末を用い、実施例 1 と同様にして触媒を調製した。

【 0 2 4 7 】

(比較例 6)

表 3 に示す組成の水溶液 A のみを用いたこと以外は比較例 1 と同様にして複合酸化物粉末を調製した。この複合酸化物粉末を FE-TEM で観察し、また EPMA で分析したところ、粒径約  $10\mu\text{m}$  の凝集粒子からなっていた。凝集粒子は粒径  $10\text{nm}$  以下の主として 2 種類の一次粒子から構成され、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  からなる一次粒子と、 $\text{CeO}_2$  からなる一次粒子とがほぼ均一に分散して構成されている。そして EPMA による分析の結果、凝集粒子は、表面側から内部までほぼ均一な金属分布となっていた。

【0248】

この複合酸化物粉末を用い、実施例 1 と同様にして触媒を調製した。

(4) Al, Ce, Zr, Y 系複合酸化物粉末を担体とした排ガス浄化用触媒

実施例 20~27 及び比較例 7~8 に用いた複合酸化物粉末を製造するのに用いた水溶液の組成を表 4 に示す。

【0249】

【表 4】

	含まれる金属元素とモル比														
	水溶液 A					水溶液 B					水溶液 C				
	Al	Ce	Zr	La	Y	Al	Ce	Zr	La	Y	Al	Ce	Zr	La	Y
実施例 20	0.4	1	—	—	—	—	—	0.6	—	0.4	—	—	—	—	—
実施例 21	—	—	0.6	—	0.4	1	0.4	—	—	—	—	—	—	—	—
実施例 22	0.2	1	—	—	—	0.2	—	0.6	—	0.4	—	—	—	—	—
実施例 23	0.2	—	0.6	—	0.4	0.2	1	—	—	—	—	—	—	—	—
実施例 24	0.2	1	—	—	—	0.2	—	—	0.01	—	—	—	0.6	—	0.4
実施例 25	—	—	0.6	—	0.4	0.2	—	—	0.01	—	0.2	1	—	—	—
実施例 26	0.2	1	—	—	—	0.1	—	—	0.01	—	0.1	—	0.6	—	0.4
実施例 27	0.5	—	0.6	—	0.4	0.1	—	—	0.01	—	0.2	1	—	—	—
比較例 7	0.4	1	0.6	—	0.4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
比較例 8	0.4	1	0.6	0.01	0.4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

【0250】

(実施例 20)

Y 源として硝酸イットリウム 6 水和物を用い、表 4 に示す組成の水溶液 A と水溶液 B を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして複合酸化物粉末を調製した。この複合酸化物粉末を FE-TEM で観察し、また EPMA で分析したところ、粒径約  $10\mu\text{m}$  の凝集粒子からなっていた。凝集粒子は粒径  $10\text{nm}$  以下の主として 4 種類の一次粒子から構成され、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  からなる一次粒子と、 $\text{CeO}_2$  からなる一次粒子と、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ - $\text{CeO}_2$  からなる一次粒子と、 $\text{ZrO}_2$ - $\text{Y}_2\text{O}_3$  からなる一次粒子とから構成されている。また  $\text{CeO}_2$  が凝集粒子の内部に多く分布し、 $\text{ZrO}_2$ - $\text{Y}_2\text{O}_3$  は凝集粒子の表面側に多く

分布していた。

【0251】

そしてEPMAによる分析の結果、内部の $\text{CeO}_2$ 量は全 $\text{CeO}_2$ 量の65mol%であり、表面側の $\text{Y}_2\text{O}_3$ 量は全 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 量の65mol%であった。

【0252】

この複合酸化物粉末を用い、実施例1と同様にして触媒を調製した。

【0253】

(実施例21)

Y源として硝酸イットリウム6水和物を用い、表4に示す組成の水溶液Aと水溶液Bを用いたこと以外は実施例1と同様にして複合酸化物粉末を調製した。この複合酸化物粉末をFE-TEMで観察し、またEPMAで分析したところ、粒径約 $10\mu\text{m}$ の凝集粒子からなっていた。凝集粒子は粒径 $10\text{nm}$ 以下の主として4種類の一次粒子から構成され、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ からなる一次粒子と、 $\text{CeO}_2$ からなる一次粒子と、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ - $\text{CeO}_2$ からなる一次粒子と、 $\text{ZrO}_2$ - $\text{Y}_2\text{O}_3$ からなる一次粒子とから構成されている。また $\text{CeO}_2$ が凝集粒子の表面側に多く分布し、 $\text{ZrO}_2$ - $\text{Y}_2\text{O}_3$ は凝集粒子の内部に多く分布していた。

【0254】

そしてEPMAによる分析の結果、表面側の $\text{CeO}_2$ 量は全 $\text{CeO}_2$ 量の70mol%であり、内部の $\text{Y}_2\text{O}_3$ 量は全 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 量の65mol%であった。

【0255】

この複合酸化物粉末を用い、実施例1と同様にして触媒を調製した。

【0256】

(実施例22)

Y源として硝酸イットリウム6水和物を用い、表4に示す組成の水溶液Aと水溶液Bを用いたこと以外は実施例1と同様にして複合酸化物粉末を調製した。この複合酸化物粉末をFE-TEMで観察し、またEPMAで分析したところ、粒径約 $10\mu\text{m}$ の凝集粒子からなっていた。凝集粒子は粒径 $10\text{nm}$ 以下の主として4種類の一次粒子から構成され、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ からなる一次粒子と、 $\text{CeO}_2$ からなる一次粒子と、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ - $\text{CeO}_2$ からなる一次粒子と、 $\text{ZrO}_2$ - $\text{Y}_2\text{O}_3$ からなる一次粒子とから構成されている。

また $\text{CeO}_2$ が凝集粒子の内部に多く分布し、 $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ は凝集粒子の表面側に多く分布していた。

## 【 0 2 5 7 】

そしてEPMAによる分析の結果、内部の $\text{CeO}_2$ 量は全 $\text{CeO}_2$ 量の65mol%であり、表面側の $\text{Y}_2\text{O}_3$ 量は全 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 量の60mol%であった。

## 【 0 2 5 8 】

この複合酸化物粉末を用い、実施例 1 と同様にして触媒を調製した。

## 【 0 2 5 9 】

## (実施例23)

Y源として硝酸イットリウム 6 水和物を用い、表 4 に示す組成の水溶液 A と水溶液 B を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして複合酸化物粉末を調製した。この複合酸化物粉末をFE-TEMで観察し、またEPMAで分析したところ、粒径約 $10\mu\text{m}$ の凝集粒子からなっていた。凝集粒子は粒径 $10\text{nm}$ 以下の主として 4 種類の一次粒子から構成され、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ からなる一次粒子と、 $\text{CeO}_2$ からなる一次粒子と、 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ からなる一次粒子と、 $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ からなる一次粒子とから構成されている。また $\text{CeO}_2$ が凝集粒子の表面側に多く分布し、 $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ は凝集粒子の内部に多く分布していた。

## 【 0 2 6 0 】

そしてEPMAによる分析の結果、表面側の $\text{CeO}_2$ 量は全 $\text{CeO}_2$ 量の65mol%であり、内部の $\text{Y}_2\text{O}_3$ 量は全 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 量の70mol%であった。

## 【 0 2 6 1 】

この複合酸化物粉末を用い、実施例 1 と同様にして触媒を調製した。

## 【 0 2 6 2 】

## (実施例24)

硝酸アルミニウム 9 水和物 0.2モルと、硝酸セリウム 6 水和物 1 モルと、濃度 30重量%の過酸化水素水 ( $\text{H}_2\text{O}_2$ として 1.1モル含有) 124 g を純水  $1500\text{cm}^3$ に溶解し、水溶液 A を調製した。

## 【 0 2 6 3 】

また硝酸アルミニウム 9 水和物 0.2モルと、硝酸ランタン 6 水和物0.01モルを

純水 $500\text{cm}^3$ に溶解し、水溶液Bを調製した。

【0264】

さらに、オキシ硝酸ジルコニル2水和物 0.6モルと、硝酸イットリウム 0.4モルを純水  $1000\text{cm}^3$ に溶解し、水溶液Cを調製した。

【0265】

さらに全ての硝酸根を中和できる量の 1.2倍モルの  $\text{NH}_3$ を含む中和水溶液を  $1000\text{cm}^3$ 調製した。

【0266】

反応容器に中和水溶液の全量を入れてメカニカルスターラー及びホモジナイザで攪拌しながら水溶液Aを加え、そのまま1時間攪拌後、水溶液Bを加えさらに1時間攪拌後、水溶液Cを加えさらに1時間攪拌した。得られた沈殿物（酸化物前駆体）を濾過・洗浄し、大気中にて  $300^\circ\text{C}$ で3時間乾燥し、さらに  $500^\circ\text{C}$ で1時間仮焼した。この仮焼粉末を大気中にて  $700^\circ\text{C}$ で5時間焼成し、湿式ボールミルにてメジアン径 $D_{50}=10\mu\text{m}$ に粉碎して、複合酸化物粉末を調製した。

【0267】

この複合酸化物粉末をFE-TEMで観察し、またEPMAで分析したところ、粒径約 $10\mu\text{m}$ の凝集粒子からなっていた。凝集粒子は粒径 $10\text{nm}$ 以下の主として5種類の一次粒子から構成され、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ からなる一次粒子と、 $\text{CeO}_2$ からなる一次粒子と、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ - $\text{CeO}_2$ からなる一次粒子と、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{La}_2\text{O}_3$ からなる一次粒子と、 $\text{ZrO}_2$ - $\text{Y}_2\text{O}_3$ からなる一次粒子とから構成されている。また $\text{CeO}_2$ 及び $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{La}_2\text{O}_3$ が凝集粒子の内部に多く分布し、 $\text{ZrO}_2$ - $\text{Y}_2\text{O}_3$ は凝集粒子の表面側に多く分布していた。

【0268】

そしてEPMAによる分析の結果、内部の $\text{CeO}_2$ 量は全 $\text{CeO}_2$ 量の70mol%であり、表面側の $\text{Y}_2\text{O}_3$ 量は全 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 量の70mol%であった。

【0269】

この複合酸化物粉末を用い、実施例1と同様にして触媒を調製した。

【0270】

(実施例25)

表4に示す組成の水溶液Aと水溶液B及び水溶液Cを用いたこと以外は実施例24と同様にして複合酸化物粉末を調製した。この複合酸化物粉末をFE-TEMで観察し、またEPMAで分析したところ、粒径約 $10\mu\text{m}$ の凝集粒子からなっていた。凝集粒子は粒径 $10\text{nm}$ 以下の主として5種類の一次粒子から構成され、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ からなる一次粒子と、 $\text{CeO}_2$ からなる一次粒子と、 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ からなる一次粒子と、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ からなる一次粒子と、 $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ からなる一次粒子とから構成されている。また $\text{CeO}_2$ が凝集粒子の表面側に多く分布し、 $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ は凝集粒子の内部に多く分布していた。

## 【0271】

そしてEPMAによる分析の結果、表面側の $\text{CeO}_2$ 量は全 $\text{CeO}_2$ 量の65mol%であり、内部の $\text{Y}_2\text{O}_3$ 量は全 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 量の65mol%であった。

## 【0272】

この複合酸化物粉末を用い、実施例1と同様にして触媒を調製した。

## 【0273】

## (実施例26)

表4に示す組成の水溶液Aと水溶液B及び水溶液Cを用いたこと以外は実施例24と同様にして複合酸化物粉末を調製した。この複合酸化物粉末をFE-TEMで観察し、またEPMAで分析したところ、粒径約 $10\mu\text{m}$ の凝集粒子からなっていた。凝集粒子は粒径 $10\text{nm}$ 以下の主として5種類の一次粒子から構成され、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ からなる一次粒子と、 $\text{CeO}_2$ からなる一次粒子と、 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ からなる一次粒子と、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ からなる一次粒子と、 $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ からなる一次粒子とから構成されている。また $\text{CeO}_2$ が凝集粒子の内部に多く分布し、 $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ は凝集粒子の表面側に多く分布していた。

## 【0274】

そしてEPMAによる分析の結果、内部の $\text{CeO}_2$ 量は全 $\text{CeO}_2$ 量の70mol%であり、表面側の $\text{Y}_2\text{O}_3$ 量は全 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 量の65mol%であった。

## 【0275】

この複合酸化物粉末を用い、実施例1と同様にして触媒を調製した。

## 【0276】

## (実施例27)

表4に示す組成の水溶液Aと水溶液B及び水溶液Cを用いたこと以外は実施例24と同様にして複合酸化物粉末を調製した。この複合酸化物粉末をFE-TEMで観察し、またEPMAで分析したところ、粒径約 $10\mu\text{m}$ の凝集粒子からなっていた。凝集粒子は粒径 $10\text{nm}$ 以下の主として5種類の一次粒子から構成され、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ からなる一次粒子と、 $\text{CeO}_2$ からなる一次粒子と、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ - $\text{CeO}_2$ からなる一次粒子と、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{La}_2\text{O}_3$ からなる一次粒子と、 $\text{ZrO}_2$ - $\text{Y}_2\text{O}_3$ からなる一次粒子とから構成されている。また $\text{CeO}_2$ が凝集粒子の表面側に多く分布し、 $\text{ZrO}_2$ - $\text{Y}_2\text{O}_3$ は凝集粒子の内部に多く分布していた。

## 【0277】

そしてEPMAによる分析の結果、表面側の $\text{CeO}_2$ 量は全 $\text{CeO}_2$ 量の70mol%であり、内部の $\text{Y}_2\text{O}_3$ 量は全 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 量の60mol%であった。

## 【0278】

この複合酸化物粉末を用い、実施例1と同様にして触媒を調製した。

## 【0279】

## (比較例7)

表4に示す組成の水溶液Aのみを用いたこと以外は比較例1と同様にして複合酸化物粉末を調製した。この複合酸化物粉末をFE-TEMで観察し、またEPMAで分析したところ、粒径約 $10\mu\text{m}$ の凝集粒子からなっていた。凝集粒子は粒径 $10\text{nm}$ 以下の主として2種類の一次粒子から構成され、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ からなる一次粒子と、 $\text{CeO}_2$ - $\text{ZrO}_2$ - $\text{Y}_2\text{O}_3$ からなる一次粒子とがほぼ均一に分散して構成されている。そしてEPMAによる分析の結果、凝集粒子は、表面側から内部までほぼ均一な金属分布となっていた。

## 【0280】

この複合酸化物粉末を用い、実施例1と同様にして触媒を調製した。

## 【0281】

## (比較例8)

表4に示す組成の水溶液Aのみを用いたこと以外は比較例1と同様にして複合酸化物粉末を調製した。この複合酸化物粉末をFE-TEMで観察し、またEPMAで分析

したところ、粒径約 $10\mu\text{m}$ の凝集粒子からなっていた。凝集粒子は粒径 $10\text{nm}$ 以下の主として2種類の一次粒子から構成され、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ からなる一次粒子と、 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ からなる一次粒子とがほぼ均一に分散して構成されている。そしてEPMAによる分析の結果、凝集粒子は、表面側から内部までほぼ均一な金属分布となっていた。

## 【0282】

この複合酸化物粉末を用い、実施例1と同様にして触媒を調製した。

## 【0283】

## &lt;試験・評価&gt;

それぞれの触媒を  $35\text{cm}^3$  のテストピース形状（直径 $20\text{mm}$ ，長さ $41\text{mm}$ ）に切り出し、モデルガスを流通させる耐久試験をそれぞれ行った。

## 【0284】

実施例1～11及び比較例1～2の触媒については、表5に示すモデルガスを表5に示す条件にて10秒毎に交互に流しながら、 $1050^\circ\text{C}$ で10時間の耐久試験を行った。

## 【0285】

【表5】

	$\text{CO}(75\%)/\text{H}_2(25\%)$ (%)	$\text{O}_2$ (%)	$\text{CO}_2$ (%)	$\text{H}_2\text{O}$ (%)	$\text{N}_2$	変動時間 (sec)	流量 (L/min)
Rich	1	0	3	3	残部	10	20
Lean	1	4	3	3	残部	10	20

## 【0286】

実施例12～15及び比較例3～4の触媒については、表6に示すモデルガスを表6に示す条件にて10秒毎に交互に流しながら  $800^\circ\text{C}$ で5時間保持する耐久試験を行った。

## 【0287】

【表6】

	$\text{CO}(75\%)/\text{H}_2(25\%)$ (%)	$\text{O}_2$ (%)	$\text{CO}_2$ (%)	$\text{SO}_2$ (ppm)	$\text{H}_2\text{O}$ (%)	$\text{N}_2$	変動時間 (sec)	流量 (L/min)
Rich	1	0	3	200	3	残部	10	20
Lean	1	4	3	200	3	残部	10	20

## 【 0 2 8 8 】

実施例16～19及び比較例5～6の触媒については、表5に示すモデルガスを表5に示す条件にて10秒毎に交互に流しながら 800℃で5時間保持する耐久試験を行った。

## 【 0 2 8 9 】

実施例20～27及び比較例7～8の触媒については、表7に示すモデルガスを表7に示す条件にて流しながら 800℃で5時間保持する耐久試験を行った。

## 【 0 2 9 0 】

【表 7】

	CO(75%)/H <sub>2</sub> (25%) (%)	O <sub>2</sub> (%)	CO <sub>2</sub> (%)	H <sub>2</sub> O (%)	N <sub>2</sub>	流量 (L/min)
Lean	1	4	3	3	残部	20

## 【 0 2 9 1 】

耐久試験後の各触媒を常圧固定床流通型触媒評価装置に配置し、実施例1～19及び比較例1～6の触媒については表8に示すモデルガスを表8に示す条件にて1秒毎に交互に流通させ、実施例20～27及び比較例7～8の触媒については表9に示すモデルガスを表9に示す条件で流通させ、それぞれ 100℃から 400℃まで 10℃/分の速度で昇温した。

## 【 0 2 9 2 】

【表 8】

	CO(75%)/H <sub>2</sub> (25%) (%)	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> (%)	NO <sub>x</sub> (%)	O <sub>2</sub> (%)	CO <sub>2</sub> (%)	H <sub>2</sub> O (%)	N <sub>2</sub>	変動時間 (sec)	流量 (L/min)
Rich	2	0.1	0.16	0.325	3	3	残部	1	20
Lean	1	0.1	0.16	1.325	3	3	残部	1	20

## 【 0 2 9 3 】

【表 9】

	CO(75%)/H <sub>2</sub> (25%) (%)	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> (%)	NO <sub>x</sub> (%)	O <sub>2</sub> (%)	CO <sub>2</sub> (%)	H <sub>2</sub> O (%)	N <sub>2</sub>	流量 (L/min)
Lean	1	0.1	0.16	0.325	3	3	残部	20

## 【 0 2 9 4 】

そしてそれぞれの触媒について昇温時のHC、CO及びNO<sub>x</sub>の浄化率を連続的に測定し、各々を50%浄化した時の温度（50%浄化温度）をそれぞれ求めた。そのうち活性の差が最も明確であったHC50%浄化温度の結果を表10に示す。

【 0 2 9 5 】

また各触媒について耐久試験前後のコート層の BET比表面積を測定し、その結果を表10に併せて示す。表10において、「 Fresh」は耐久試験前を示し、「Aged」は耐久試験後を示す。

【 0 2 9 6 】

【表10】

	複合酸化物粉末を 構成する金属元素	BET比表面積(m <sup>2</sup> /g)		HC-50% 浄化温度 (°C)
		Fresh	Aged	
実施例 1	Al, Ce, Zr, La	150	78	244
実施例 2	Al, Ce, Zr, La	155	83	261
実施例 3	Al, Ce, Zr, La	148	79	266
実施例 4	Al, Ce, Zr, La	145	79	261
実施例 5	Al, Ce, Zr, La	150	76	241
実施例 6	Al, Ce, Zr, La	147	75	248
実施例 7	Al, Ce, Zr, La	145	72	250
実施例 8	Al, Ce, Zr	151	72	258
実施例 9	Al, Ce, Zr	153	76	262
実施例10	Al, Ce, Zr	156	75	268
実施例11	Al, Ce, Zr	152	71	263
比較例 1	Al, Ce, Zr, La	140	65	272
比較例 2	Al, Ce, Zr	170	65	270
実施例12	Al, Zr, Ti	145	84	237
実施例13	Al, Zr, Ti	148	83	239
実施例14	Al, Zr, Ti, La	160	87	232
実施例15	Al, Zr, Ti, La	157	88	235
比較例 3	Al, Zr, Ti	156	72	245
比較例 4	Al, Zr, Ti, La	152	75	244
実施例16	Al, Ce, La	81	52	205
実施例17	Al, Ce, La	85	58	210
実施例18	Al, Ce	80	50	212
実施例19	Al, Ce	82	51	214
比較例 5	Al, Ce, La	71	40	218
比較例 6	Al, Ce	70	39	217
実施例20	Al, Ce, Zr, Y	130	56	207
実施例21	Al, Ce, Zr, Y	120	52	206
実施例22	Al, Ce, Zr, Y	122	55	204
実施例23	Al, Ce, Zr, Y	128	51	205
実施例24	Al, Ce, Zr, Y, La	135	62	203
実施例25	Al, Ce, Zr, Y, La	131	60	202
実施例26	Al, Ce, Zr, Y, La	128	63	200
実施例27	Al, Ce, Zr, Y, La	127	59	199
比較例 7	Al, Ce, Zr, Y	127	46	215
比較例 8	Al, Ce, Zr, Y, La	124	45	214

【0297】

先ず実施例 1 と比較例 1 の比較より、実施例 1 の触媒の担体は比較例 1 の触媒の担体と同一組成であるにも関わらず、実施例 1 の方が耐久後の比表面積の低下度合いが小さくきわめて高い耐熱性を示し、その結果、耐久後のHC50%浄化温度が低く高い活性が維持されている。これは、実施例 1 の担体を逐次共沈法で製造

したことに起因し、 $\text{La}_2\text{O}_3$ が主に $\text{Al}_2\text{O}_3$ に含まれていることによる効果である。

【0298】

また実施例2と比較例1を比較しても実施例2の方が耐久後の活性が高く、逐次共沈法により沈殿させる順序にはあまり影響されないことがわかる。

【0299】

しかし実施例1と実施例2を比較すると、実施例2よりも実施例1が優れている。つまり逐次共沈法において、Al、Ce及びZrを含む水溶液から先に沈殿させ、その後Al及びLaを含む水溶液から沈殿させることで、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{La}_2\text{O}_3$ 複合酸化物からなる一次粒子12を凝集粒子1の表面側に多く分布させ、 $\text{CeO}_2$ - $\text{ZrO}_2$ 固溶体からなる一次粒子11を凝集粒子1の内部に多く分布させるのがより望ましいことがわかる。

【0300】

また実施例1、実施例3及び実施例5～7の比較より、水溶液A中のAl元素の含有量は、 $\text{Ce}/\text{Zr} = 1/1$ に対して0.5以上とし、残りのAlを使用液B中に含有させることが望ましいことがわかる。これは、 $\text{La}_2\text{O}_3$ と選択的に固溶して耐熱性が向上した $\text{Al}_2\text{O}_3$ の量と、 $\text{CeO}_2$ - $\text{ZrO}_2$ 固溶体を高分散化するために介在する $\text{Al}_2\text{O}_3$ の量とのバランスが取れているためと考えられる。

【0301】

そして実施例8～11と比較例2とを比較すると、実施例8～11が耐久後も高い活性を示し、これは逐次共沈法により担体を製造した効果であることが明らかである。

【0302】

次に実施例13と比較例3を比較すると、実施例13の方が耐久後も高い活性を示している。これは逐次共沈法により担体を製造した効果であることが明らかであり、実施例13では凝集粒子の表面側に $\text{ZrO}_2$ - $\text{TiO}_2$ 固溶体が多く分布し、これにより硫黄被毒が抑制されたことに起因する効果であると考えられる。

【0303】

また実施例12と実施例14を比較すると、実施例14の方が耐久後の活性が高く、これは水溶液BにさらにLaを含有した効果である。すなわち $\text{La}_2\text{O}_3$ を $\text{Al}_2\text{O}_3$ に選

択的に固溶させることにより、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ の耐熱性が向上し、かつ  $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ 固溶体の耐硫黄被毒性の低下が防止されたことに起因していると考えられる。

## 【 0 3 0 4 】

一方、実施例16は比較例5より耐久後の活性に優れ、実施例18は比較例6より耐久後の活性に優れている。これは逐次共沈法により担体を製造した効果であることが明らかであり、実施例16及び実施例18では凝集粒子の表面側に  $\text{Al}_2\text{O}_3$ が多く分布しているため $\text{CeO}_2$ の表面濃度が低くなりRhの劣化が抑制されたためと考えられる。

## 【 0 3 0 5 】

また実施例16～19の比較より、 $\text{La}_2\text{O}_3$ を  $\text{Al}_2\text{O}_3$ に選択的に固溶させることによって耐熱性が向上していることがわかる。

## 【 0 3 0 6 】

さらに、実施例20～23は比較例7より耐久後の活性に優れ、実施例24～27は比較例8より耐久後の活性に優れている。これは逐次共沈法により担体を製造した効果であることが明らかであり、実施例20～27では $\text{Al}_2\text{O}_3$ と $\text{CeO}_2$ と  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ の3種類の複合酸化物が個別に存在しているのに対し、比較例では $\text{CeO}_2$ が  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ に固溶しているため活性が低いと考えられる。

## 【 0 3 0 7 】

そして実施例20～23と実施例24～27を比較すると、 $\text{La}_2\text{O}_3$ を  $\text{Al}_2\text{O}_3$ に選択的に固溶させることによって耐久後の活性が一層向上することが明らかである。

## 【 0 3 0 8 】

また実施例20～23は耐久後の活性がほぼ同等であり、また実施例24～27も耐久後の活性がほぼ同等であるので、逐次共沈法における順序は問われないことがわかる。

## (5) 二層構造の排ガス浄化用触媒

実施例28～37及び比較例9～10に用いた複合酸化物粉末を製造するのに用いた水溶液の組成を表11に示す。

## 【 0 3 0 9 】

【表11】

	含まれる金属元素とモル比							
	水溶液A				水溶液B			
	Al	Ce	Zr	La	Al	Ce	Zr	La
実施例28	0.25	0.25	0.25	—	0.25	—	—	—
実施例29	0.25	0.25	0.25	—	0.25	—	—	0.01
実施例30	0.10	0.25	0.25	—	0.40	—	—	—
実施例31	0.40	0.25	0.25	—	0.10	—	—	—
実施例32	0.25	0.25	0.25	—	1.00	—	—	—
実施例33	0.25	0.25	0.25	—	2.00	—	—	—
実施例34	1.25	0.25	0.25	—	1.00	—	—	—
実施例35	2.00	0.25	0.25	—	0.25	—	—	—
実施例36	0.25	—	—	—	0.25	0.25	0.25	—
実施例37	0.25	0.25	0.25	—	0.25	—	—	—
比較例9	0.50	0.25	0.25	—	—	—	—	—
比較例10	0.50	0.25	0.25	0.01	—	—	—	—

## 【0310】

(実施例28)

表11に示すように、硝酸アルミニウム9水和物0.25モルと、硝酸セリウム6水和物0.25モルと、オキシ硝酸ジルコニル2水和物0.25モルと、濃度30重量%の過酸化水素水 ( $\text{H}_2\text{O}_2$ として 0.275モル含有)  $31\text{cm}^3$ を純水 $700\text{cm}^3$ に溶解し、水溶液Aを調製した。

## 【0311】

一方、硝酸アルミニウム9水和物0.25モルを純水 $500\text{cm}^3$ に溶解し、水溶液Bを調製した。

## 【0312】

さらに全ての硝酸根を中和できる量の 1.2倍モルの  $\text{NH}_3$ を含む水溶液を $500\text{cm}^3$ 調製し、これを中和溶液とした。

## 【0313】

ビーカー中に中和溶液の全量を入れてメカニカルスターラー及びホモジナイザで攪拌しながら水溶液Aを加え、そのまま1時間攪拌後、水溶液Bを加えさらに1時間攪拌した。得られた沈殿物(酸化物前駆体)を濾過・洗浄し、大気中にて $300^\circ\text{C}$ で3時間乾燥し、さらに $500^\circ\text{C}$ で1時間仮焼した。この仮焼粉末を大気中にて $700^\circ\text{C}$ で5時間焼成し、湿式ボールミルにてメジアン径 $D_{50} \approx 10\mu\text{m}$ に粉碎して、複合酸化物粉末を調製した。

## 【 0 3 1 4 】

この複合酸化物粉末をFE-TEMで観察し、またEPMAで分析したところ、粒径約10  $\mu\text{m}$ の凝集粒子からなっていた。凝集粒子は粒径10nm以下の主として2種類の一次粒子から構成され、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ からなる一次粒子と、 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ からなる一次粒子とから構成されている。また  $\text{Al}_2\text{O}_3$ が凝集粒子の表面側に多く分布し、 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ は凝集粒子の内部に多く分布していた。

## 【 0 3 1 5 】

そしてEPMAによる分析の結果、内部の $\text{CeO}_2$ 量は全 $\text{CeO}_2$ 量の60mol%であり、表面側の  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 量は全  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 量の60mol%であった。

## 【 0 3 1 6 】

この複合酸化物粉末 200 g と、活性アルミナ粉末（比表面積  $190\text{m}^2/\text{g}$ ） 200 g と、硝酸アルミニウム6水和物42 g と、擬ペーマイト 7.2 g 及び純水 300 g とを湿式ボールミルにて粉碎・混合し、メジアン径  $D50 = 7\ \mu\text{m}$ のスラリーを調製した。このスラリーをコージェライト製ハニカム担体基材（400セル/インチ）に 160 g/Lコートし、110℃で通風乾燥した後、600℃で1時間焼成してコート層を形成した。必要に応じてコート過程は複数回行った。

## 【 0 3 1 7 】

その後、 $\text{Pt}(\text{NO}_2)_2(\text{NH}_3)_2$ 水溶液を用いてPtを担持し、大気中にて 300℃で1時間焼成して第1触媒層を調製した。Ptは 1.5 g/L担持されている。

## 【 0 3 1 8 】

次に、 $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉末（BET 比表面積 $75\text{m}^2/\text{g}$ ）を用意し、硝酸ロジウム水溶液を用いてRhを担持し、大気中にて 300℃で1時間焼成した。Rhの担持量は、 $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉末40 g に対して 0.3 gである。この触媒粉末 100 g と、硝酸アルミニウム6水和物30 g、擬ペーマイト 5 g、及び純水 140 g を湿式ボールミルにて粉碎・混合し、メジアン径  $D50 = 7\ \mu\text{m}$ のスラリーを調製した。これを第1触媒層表面にコートし、600℃で1時間焼成して第2触媒層を形成した。第2触媒層は、担体基材 1 Lあたり40 g形成された。

## 【 0 3 1 9 】

（実施例29）

表11に示すように、硝酸アルミニウム9水和物0.25モルと、硝酸ランタン6水和物0.01モルを純水500cm<sup>3</sup>に溶解してなる水溶液Bを用いたこと以外は実施例28と同様にして複合酸化物粉末を調製した。

## 【0320】

この複合酸化物粉末をFE-TEMで観察し、またEPMAで分析したところ、粒径約10  $\mu$ mの凝集粒子からなっていた。凝集粒子は粒径10nm以下の主として2種類の一次粒子から構成され、 $Al_2O_3$ からなる一次粒子と、 $CeO_2-ZrO_2$ からなる一次粒子とから構成されている。また  $Al_2O_3$ が凝集粒子の表面側に多く分布し、 $CeO_2-ZrO_2$ は凝集粒子の内部に多く分布していた。

## 【0321】

そして実施例28と同様にして第1触媒層と第2触媒層を形成した。

## 【0322】

## (実施例30)

表11に示すように、硝酸アルミニウム9水和物0.10モル、硝酸セリウム6水和物0.25モル、オキシ硝酸ジルコニル2水和物0.25モル及び濃度30重量%の過酸化水素水( $H_2O_2$ として0.275モル含有) 31cm<sup>3</sup>を純水700cm<sup>3</sup>に溶解してなる水溶液Aと、硝酸アルミニウム9水和物0.40モルを純水500cm<sup>3</sup>に溶解してなる水溶液Bを用いたこと以外は実施例28と同様にして複合酸化物粉末を調製した。

## 【0323】

この複合酸化物粉末をFE-TEMで観察し、またEPMAで分析したところ、粒径約10  $\mu$ mの凝集粒子からなっていた。凝集粒子は粒径10nm以下の主として2種類の一次粒子から構成され、 $Al_2O_3$ からなる一次粒子と、 $CeO_2-ZrO_2$ からなる一次粒子とから構成されている。また  $Al_2O_3$ が凝集粒子の表面側に多く分布し、 $CeO_2-ZrO_2$ は凝集粒子の内部に多く分布していた。

## 【0324】

そして実施例28と同様にして第1触媒層と第2触媒層を形成した。

## 【0325】

## (実施例31)

表11に示すように、硝酸アルミニウム9水和物0.40モル、硝酸セリウム6水和

物0.25モル、オキシ硝酸ジルコニル 2 水和物0.25モル及び濃度30重量%の過酸化水素水 ( $\text{H}_2\text{O}_2$ として 0.275モル含有)  $31\text{cm}^3$ を純水 $700\text{cm}^3$ に溶解してなる水溶液 A と、硝酸アルミニウム 9 水和物0.10モルを純水 $500\text{cm}^3$ に溶解してなる水溶液 B を用いたこと以外は実施例28と同様にして複合酸化物粉末を調製した。

## 【0326】

この複合酸化物粉末をFE-TEMで観察し、またEPMAで分析したところ、粒径約 $10\mu\text{m}$ の凝集粒子からなっていた。凝集粒子は粒径 $10\text{nm}$ 以下の主として2種類の一次粒子から構成され、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ からなる一次粒子と、 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ からなる一次粒子とから構成されている。また  $\text{Al}_2\text{O}_3$ が凝集粒子の表面側に多く分布し、 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ は凝集粒子の内部に多く分布していた。

## 【0327】

そして実施例28と同様にして第1触媒層と第2触媒層を形成した。

## 【0328】

(実施例32)

表11に示すように、硝酸アルミニウム 9 水和物1.00モルを純水 $500\text{cm}^3$ に溶解してなる水溶液 B を用いたこと以外は実施例28と同様にして複合酸化物粉末を調製した。

## 【0329】

この複合酸化物粉末をFE-TEMで観察し、またEPMAで分析したところ、粒径約 $10\mu\text{m}$ の凝集粒子からなっていた。凝集粒子は粒径 $10\text{nm}$ 以下の主として2種類の一次粒子から構成され、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ からなる一次粒子と、 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ からなる一次粒子とから構成されている。また  $\text{Al}_2\text{O}_3$ が凝集粒子の表面側に多く分布し、 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ は凝集粒子の内部に多く分布していた。

## 【0330】

そしてこの複合酸化物粉末が  $110\text{g/L}$ と活性アルミナ粉末が $50\text{g/L}$ 含まれるように第1触媒層を形成したこと以外は実施例28と同様にして第1触媒層と第2触媒層を形成した。

## 【0331】

(実施例33)

表11に示すように、硝酸アルミニウム9水和物2.00モルを純水500cm<sup>3</sup>に溶解してなる水溶液Bを用いたこと以外は実施例28と同様にして複合酸化物粉末を調製した。

## 【0332】

この複合酸化物粉末をFE-TEMで観察し、またEPMAで分析したところ、粒径約10  $\mu$ mの凝集粒子からなっていた。凝集粒子は粒径10nm以下の主として2種類の一次粒子から構成され、 $Al_2O_3$ からなる一次粒子と、 $CeO_2-ZrO_2$ からなる一次粒子とから構成されている。また  $Al_2O_3$ が凝集粒子の表面側に多く分布し、 $CeO_2-ZrO_2$ は凝集粒子の内部に多く分布していた。

## 【0333】

そして活性アルミナ粉末を用いずこの複合酸化物粉末が 160 g/L含まれるように第1触媒層を形成したこと以外は実施例28と同様にして第1触媒層と第2触媒層を形成した。

## 【0334】

## (実施例34)

表11に示すように、硝酸アルミニウム9水和物1.25モル、硝酸セリウム6水和物0.25モル、オキシ硝酸ジルコニル2水和物0.25モル及び濃度30重量%の過酸化水素水( $H_2O_2$ として 0.275モル含有) 31cm<sup>3</sup>を純水700cm<sup>3</sup>に溶解してなる水溶液Aと、硝酸アルミニウム9水和物1.00モルを純水500cm<sup>3</sup>に溶解してなる水溶液Bを用いたこと以外は実施例28と同様にして複合酸化物粉末を調製した。

## 【0335】

この複合酸化物粉末をFE-TEMで観察し、またEPMAで分析したところ、粒径約10  $\mu$ mの凝集粒子からなっていた。凝集粒子は粒径10nm以下の主として2種類の一次粒子から構成され、 $Al_2O_3$ からなる一次粒子と、 $CeO_2-ZrO_2$ からなる一次粒子とから構成されている。また  $Al_2O_3$ が凝集粒子の表面側に多く分布し、 $CeO_2-ZrO_2$ は凝集粒子の内部に多く分布していた。

## 【0336】

そして活性アルミナ粉末を用いずこの複合酸化物粉末が 160 g/L含まれるように第1触媒層を形成したこと以外は実施例28と同様にして第1触媒層と第2触

媒層を形成した。

【0337】

(実施例35)

表11に示すように、硝酸アルミニウム9水和物2.00モル、硝酸セリウム6水和物0.25モル、オキシ硝酸ジルコニル2水和物0.25モル及び濃度30重量%の過酸化水素水 ( $H_2O_2$ として 0.275モル含有)  $31cm^3$ を純水 $700cm^3$ に溶解してなる水溶液Aを用いたこと以外は実施例28と同様にして複合酸化物粉末を調製した。

【0338】

この複合酸化物粉末をFE-TEMで観察し、またEPMAで分析したところ、粒径約 $10\mu m$ の凝集粒子からなっていた。凝集粒子は粒径 $10nm$ 以下の主として2種類の一次粒子から構成され、 $Al_2O_3$ からなる一次粒子と、 $CeO_2-ZrO_2$ からなる一次粒子とから構成されている。また  $Al_2O_3$ が凝集粒子の表面側に多く分布し、 $CeO_2-ZrO_2$ は凝集粒子の内部に多く分布していた。

【0339】

そして活性アルミナ粉末を用いずこの複合酸化物粉末が  $160g/L$ 含まれるように第1触媒層を形成したこと以外は実施例28と同様にして第1触媒層と第2触媒層を形成した。

【0340】

(実施例36)

表11に示すように、硝酸アルミニウム9水和物0.25モルを純水 $500cm^3$ に溶解してなる水溶液Aと、硝酸アルミニウム9水和物0.25モル、硝酸セリウム6水和物0.25モル、オキシ硝酸ジルコニル2水和物0.25モル及び濃度30重量%の過酸化水素水 ( $H_2O_2$ として 0.275モル含有)  $31cm^3$ を純水 $700cm^3$ に溶解してなる水溶液Bを用いたこと以外は実施例28と同様にして複合酸化物粉末を調製した。

【0341】

この複合酸化物粉末をFE-TEMで観察し、またEPMAで分析したところ、粒径約 $10\mu m$ の凝集粒子からなっていた。凝集粒子は粒径 $10nm$ 以下の主として2種類の一次粒子から構成され、 $Al_2O_3$ からなる一次粒子と、 $CeO_2-ZrO_2$ からなる一次粒子とから構成されている。また  $Al_2O_3$ が凝集粒子の内部に多く分布し、 $CeO_2-ZrO_2$

は凝集粒子の表面側に多く分布していた。

【 0 3 4 2 】

そして実施例28と同様にして第1触媒層と第2触媒層を形成した。

【 0 3 4 3 】

(実施例37)

$\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉末に代えて、中空状  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉末を用い第2触媒層の形成量を30 g / Lとしたこと以外は実施例28と同様にして第1触媒層と第2触媒層を形成した。

【 0 3 4 4 】

(比較例9)

表11に示すように、硝酸アルミニウム9水和物0.50モル、硝酸セリウム6水和物0.25モル、オキシ硝酸ジルコニル2水和物0.25モル及び濃度30重量%の過酸化水素水 ( $\text{H}_2\text{O}_2$ として 0.275モル含有)  $31\text{cm}^3$ を純水  $1200\text{cm}^3$ に溶解してなる水溶液Aを用い、水溶液Bを用いず水溶液Aを中和溶液に一度に添加したこと以外は実施例28と同様にして複合酸化物粉末を調製した。

【 0 3 4 5 】

この複合酸化物粉末をFE-TEMで観察し、またEPMAで分析したところ、粒径約10  $\mu\text{m}$ の凝集粒子からなっていた。凝集粒子は粒径10nm以下の主として2種類の一次粒子から構成され、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ からなる一次粒子と、 $\text{CeO}_2$ - $\text{ZrO}_2$ からなる一次粒子とがほぼ均一に分散して構成されている。そしてEPMAによる分析の結果、凝集粒子は、表面側から内部までほぼ均一な金属分布となっていた。

【 0 3 4 6 】

そしてこの複合酸化物粉末を用い、実施例28と同様にして第1触媒層と第2触媒層を形成した。

【 0 3 4 7 】

(比較例10)

表11に示すように、硝酸アルミニウム9水和物0.50モル、硝酸セリウム6水和物0.25モル、オキシ硝酸ジルコニル2水和物0.25モル、硝酸ランタン6水和物0.01モル及び濃度30重量%の過酸化水素水 ( $\text{H}_2\text{O}_2$ として 0.275モル含有)  $31\text{cm}^3$ を純水  $1200\text{cm}^3$ に溶解してなる水溶液Aを用い、水溶液Bを用いず水溶液Aを中和

溶液に一度に添加したこと以外は実施例28と同様にして複合酸化物粉末を調製した。

### 【0348】

この複合酸化物粉末をFE-TEMで観察し、またEPMAで分析したところ、粒径約10  $\mu\text{m}$ の凝集粒子からなっていた。凝集粒子は粒径10nm以下の主として2種類の一次粒子から構成され、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ からなる一次粒子と、 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ からなる一次粒子とがほぼ均一に分散して構成されている。そしてEPMAによる分析の結果、凝集粒子は、表面側から内部までほぼ均一な金属分布となっていた。

### 【0349】

そしてこの複合酸化物粉末を用い、実施例28と同様にして第1触媒層と第2触媒層を形成した。

### 【0350】

#### <試験・評価>

実施例28～37及び比較例9～10の触媒をそれぞれ切断して  $35\text{cm}^3$ のテストピース形状（直径20mm、長さ41mm）に切り出し、表6に示したRich-Leanモデルガスを表6に示す条件にて10秒毎に交互に1050℃で10時間流通させる耐久試験をそれぞれ行った。

### 【0351】

耐久試験後の各触媒を常圧固定床流通型触媒評価装置に配置し、表12に示すモデルガスを表12に示す条件で1秒毎に交互に流通させ、それぞれ100℃から400℃まで10℃/分の速度で昇温した。そしてそれぞれの触媒について昇温時のHC、CO及びNOの浄化率を連続的に測定し、各々を50%浄化した時の温度（50%浄化温度）をそれぞれ求めた。結果を表13に示す。

### 【0352】

【表12】

	$\text{C}_3\text{H}_8$ (%)	CO (%)	NO (ppm)	$\text{CO}_2$ (%)	$\text{O}_2$ (%)	$\text{H}_2\text{O}$ (%)	$\text{N}_2$	変動時間
Rich	0.1	3	0.16	3	0.325	3	残部	1秒
Lean	0.1	3	0.16	3	1.325	3	残部	1秒

(Total-Flow: 20L/min)

【 0 3 5 3 】

【表13】

	第1触媒層 (下層)		第2触媒層 (上層)		50%浄化温度(℃)		
	複合酸化物	活性アルミナ	担体種	コート量(g/L)	HC	NO	CO
実施例28	80 g	80 g	$\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$	40	324	271	272
実施例29	80 g	80 g	$\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$	40	316	264	262
実施例30	80 g	80 g	$\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$	40	328	275	274
実施例31	80 g	80 g	$\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$	40	327	272	270
実施例32	110 g	50 g	$\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$	40	321	268	267
実施例33	160 g	—	$\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$	40	323	267	265
実施例34	160 g	—	$\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$	40	319	264	264
実施例35	160 g	—	$\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$	40	318	264	263
実施例36	80 g	80 g	$\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$	40	326	273	271
実施例37	80 g	80 g	中空 $\text{Al}_2\text{O}_3$	30	314	258	259
比較例 9	80 g	80 g	$\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$	40	336	290	285
比較例10	80 g	80 g	$\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$	40	335	288	285

【 0 3 5 4 】

表13において、実施例28の触媒は比較例 9 の触媒に比べて浄化性能に優れ、かつ実施例29の触媒は比較例10の触媒に比べて浄化性能に優れている。すなわち水溶液 A と水溶液 B を用いて逐次共沈させることで形成された表面側に  $\text{Al}_2\text{O}_3$  が多く内部側に  $\text{CeO}_2$ - $\text{ZrO}_2$  が多い複合酸化物を担体とすることによって、浄化活性が向上したことが明らかである。

【 0 3 5 5 】

また実施例29は実施例28より活性が高くなっているのに対し、比較例 9 と比較例10に活性の差はほとんど認められない。すなわち逐次共沈法によれば  $\text{La}_2\text{O}_3$  の効果が発現するが、通常の全共沈法では  $\text{La}_2\text{O}_3$  の効果が発現されない。これは、比較例10では  $\text{La}_2\text{O}_3$  の添加による  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の耐熱性向上効果と、 $\text{La}_2\text{O}_3$  の  $\text{CeO}_2$  中への固溶による酸素吸蔵放出能の低下とが競合した結果と推察される。しかし実施例29では、 $\text{La}_2\text{O}_3$  が  $\text{Al}_2\text{O}_3$  中へ選択的に固溶し、これによって酸素吸蔵放出能の低下が抑制されたものと考えられる。

【 0 3 5 6 】

実施例28, 30, 31を比較すると実施例28が特に低温活性に優れ、水溶液 A と水溶液 B に含まれる硝酸アルミニウムの比率には最適値があり、両溶液中に硝酸アルミニウムを同濃度で溶解するのが好ましい。同様に実施例28, 32, 33の比較から、水溶液 A 及び水溶液 B に含まれる硝酸アルミニウム量と活性アルミナ粉末の

量にも最適値があると考えられる。

【0357】

そして実施例33, 34, 35の結果より、活性アルミナ粉末を用いない場合には、水溶液A中の硝酸アルミニウムの比率が高いほど触媒の活性が高くなっていることがわかる。これは  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  粒子の間に介在する  $\text{Al}_2\text{O}_3$  が多くなることによって、 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  粒子の凝集が抑制されていると考えられる。

【0358】

さらに実施例28と実施例36の比較より、逐次共沈の順序が浄化活性に僅かながら影響を及ぼしていることがわかり、実施例28のように先に  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2\text{-ZrO}_2$  前駆体を共沈させ、その後  $\text{Al}_2\text{O}_3$  前駆体を沈殿させるのが好ましい。

【0359】

また実施例28, 37の比較より、上層の第2触媒層の担体としては中空状  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の方が  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$  より好ましいこともわかる。

(6) 熟成処理により形成された複合酸化物粉末を担体とした排ガス浄化用触媒

実施例38~49及び比較例11に用いた複合酸化物粉末を製造するのに用いた水溶液の組成を、酸化物の組成として表14に示す。

【0360】

【表14】

	溶液Aからの酸化物 (金属の原子比)					溶液Bからの酸化物 (金属の原子比)				溶液Cからの酸化物 (金属の原子比)	
	Al	Zr	Ti	La	熟成	Al	Zr	Ti	熟成	Ti	熟成
実施例38	1	—	—	—	有	1	0.6	0.4	有	—	—
実施例39	1	—	—	—	有	1	0.6	0.4	無	—	—
実施例40	1	—	—	—	無	1	0.6	0.4	有	—	—
実施例41	1	0.6	0.4	—	有	1	—	—	無	—	—
実施例42	2	—	—	—	有	—	0.6	0.4	無	—	—
実施例43	—	0.6	0.4	—	有	2	—	—	無	—	—
実施例44	2	—	—	—	有	—	0.6	—	有	0.4	有
実施例45	1	—	—	—	無	1	0.6	0.4	無	—	—
実施例46	2	0.6	0.4	—	有	—	—	—	—	—	—
実施例47	1	0.6	0.4	—	有	1	—	—	有	—	—
実施例48	1	0.6	0.4	—	無	1	—	—	有	—	—
実施例49	1	—	—	0.03	有	1	0.6	0.4	有	—	—
比較例11	2	0.6	0.4	—	無	—	—	—	—	—	—

【0361】

(実施例38)

ビーカー中に硝酸アルミニウム 9 水和物 1 モルを含む水溶液（溶液 A）を入れ、メカニカルスターラ及びホモジナイザにて攪拌しながら、中和当量の 1.2 倍量のアンモニア水を加えて沈殿を析出させた。この沈殿を溶液とともに 0.12MPa、110℃で 2 時間水熱処理して熟成した。

## 【 0 3 6 2 】

次いで熟成後の沈殿を含む溶液に、下記の中和される成分に対して中和当量の 1.2 倍のアンモニア水を添加し、そこへ硝酸アルミニウム 9 水和物 1 モル、オキシ硝酸ジルコニル 0.6 モル及び四塩化チタン 0.4 モルを溶解した水溶液（溶液 B）を加えて沈殿を析出させた。そして得られた沈殿を溶液とともに 0.12MPa、110℃で 2 時間水熱処理して熟成した。

## 【 0 3 6 3 】

その後沈殿物を 300℃で 3 時間以上仮焼した後、大気中にて 500℃で 5 時間焼成し、湿式ボールミルにてメジアン径  $D_{50} \approx 10 \mu m$  に粉碎して複合酸化物粉末を調製した。各酸化物の組成は、金属の原子比で  $Al : Zr : Ti = 1 : 0.6 : 0.4$  である。

## 【 0 3 6 4 】

この複合酸化物粉末を FE-TEM で観察し、また EPMA で分析したところ、粒径約  $10 \mu m$  の凝集粒子からなっていた。この凝集粒子は、平均結晶子径が 8 nm の  $Al_2O_3$  一次粒子と、平均結晶子が 9 nm の  $ZrO_2$ - $TiO_2$  固溶体粒子と固溶体粒子の界面に介在する非晶質の  $Al_2O_3$  とから成っていた。またこの複合酸化物粉末は、中心細孔径 8 nm で、 $8 \pm 3 nm$  の範囲に 50 nm 以下の細孔の細孔容積の 90% 以上が存在する狭い細孔分布を有するとともに、アスペクト比が 2.5 の粒状の結晶を形成していた。

## 【 0 3 6 5 】

そして  $Al_2O_3$  が凝集粒子の内部に多く分布し、 $ZrO_2$ - $TiO_2$  は凝集粒子の表面側に多く分布していた。また EPMA による分析の結果、内部の  $Al_2O_3$  量は全  $Al_2O_3$  量の 65 mol% であり、表面側の  $TiO_2$  量は全  $TiO_2$  量の 70 mol% であった。

## 【 0 3 6 6 】

さらにこの複合酸化物粉末は、大気中にて 700℃で 5 時間焼成した後の各酸化

物の結晶子径が10nm以下である特性を有していた。

### 【0367】

得られた複合酸化物粉末 400 g と、硝酸アルミニウム 6 水和物 42 g、擬ベーマイト 7.2 g、純水 300 g を湿式ボールミルにて混合・粉碎し、メジアン径 D50 =  $7 \mu\text{m}$  のスラリーを得た。このスラリーを、コージェライト製モノリスハニカム基材（400セル/インチ）に 200 g/L コートし、110℃で通風乾燥した後、500℃で1時間焼成してコート層を形成した。必要に応じてコート過程は繰り返し行い、ハニカム基材 1 L あたり 200 g のコート層を形成した。

### 【0368】

その後、ジニトロジアンミン白金水溶液を用いて Pt を吸着担持し、大気中にて 300℃で1時間焼成した。次いで硝酸ロジウム水溶液を用いて Rh を吸着担持し、大気中にて 120℃で6時間焼成した。さらに酢酸バリウム水溶液を用いて Ba を吸水担持し、大気中にて 300℃で3時間焼成した後、酢酸カリウム水溶液を用いて K を吸水担持し、大気中にて 300℃で3時間焼成した。各成分の担持量は、ハニカム基材 1 L あたり、Pt が 2 g、Rh が 0.1 g、Ba が 0.2 モル、K が 0.1 モルである。

### 【0369】

#### （実施例39）

溶液 B の添加後に熟成を行わなかったこと以外は実施例38と同様にして複合酸化物粉末を調製した。この複合酸化物粉末を FE-TEM で観察し、また EPMA で分析したところ、粒径約  $10 \mu\text{m}$  の凝集粒子からなっていた。そして  $\text{Al}_2\text{O}_3$  が凝集粒子の内部に多く分布し、 $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$  は凝集粒子の表面側に多く分布していた。

### 【0370】

この複合酸化物粉末を用い、実施例38と同様にして触媒を調製した。

### 【0371】

#### （実施例40）

溶液 A から沈殿を析出させた後に熟成を行わなかったこと以外は実施例38と同様にして複合酸化物粉末を調製した。この複合酸化物粉末を FE-TEM で観察し、また EPMA で分析したところ、粒径約  $10 \mu\text{m}$  の凝集粒子からなっていた。そして  $\text{Al}_2$

$\text{O}_3$ が凝集粒子の内部に多く分布し、 $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ は凝集粒子の表面側に多く分布していた。

## 【0372】

この複合酸化物粉末を用い、実施例38と同様にして触媒を調製した。

## 【0373】

## (実施例41)

溶液Aとして硝酸アルミニウム9水和物1モル、オキシ硝酸ジルコニル 0.6モル及び四塩化チタン 0.4モルを溶解した水溶液を用い、溶液Bとして硝酸アルミニウム9水和物1モルを溶解した水溶液を用い、溶液Bの添加後に熟成を行わなかったこと以外は実施例38と同様にして複合酸化物粉末を調製した。

## 【0374】

この複合酸化物粉末をFE-TEMで観察し、またEPMAで分析したところ、粒径約 $10\mu\text{m}$ の凝集粒子からなっていた。そして $\text{Al}_2\text{O}_3$ が凝集粒子の表面側に多く分布し、 $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ は凝集粒子の内部に多く分布していた。

## 【0375】

この複合酸化物粉末を用い、実施例38と同様にして触媒を調製した。

## 【0376】

## (実施例42)

溶液A中の硝酸アルミニウム9水和物の量を2モルとし、溶液Bとしてオキシ硝酸ジルコニル 0.6モル及び四塩化チタン 0.4モルを溶解した水溶液を用いるとともに、溶液Bの添加後に熟成を行わなかったこと以外は実施例38と同様にして複合酸化物粉末を調製した。この複合酸化物粉末をFE-TEMで観察し、またEPMAで分析したところ、粒径約 $10\mu\text{m}$ の凝集粒子からなっていた。そして $\text{Al}_2\text{O}_3$ が凝集粒子の内部に多く分布し、 $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ は凝集粒子の表面側に多く分布していた。

## 【0377】

この複合酸化物粉末を用い、実施例38と同様にして触媒を調製した。

## 【0378】

## (実施例43)

溶液Aとしてオキシ硝酸ジルコニル 0.6モル及び四塩化チタン 0.4モルを溶解

した水溶液を用い、溶液Bとして硝酸アルミニウム9水和物2モルを溶解した水溶液を用いるとともに、溶液Bの添加後に熟成を行わなかったこと以外は実施例38と同様にして複合酸化物粉末を調製した。この複合酸化物粉末をFE-TEMで観察し、またEPMAで分析したところ、粒径約 $10\mu\text{m}$ の凝集粒子からなっていた。そして $\text{Al}_2\text{O}_3$ が凝集粒子の表面側に多く分布し、 $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ は凝集粒子の内部に多く分布していた。

## 【0379】

この複合酸化物粉末を用い、実施例38と同様にして触媒を調製した。

## 【0380】

## (実施例44)

溶液A中の硝酸アルミニウム9水和物の量を2モルとし、溶液Bとしてオキシ硝酸ジルコニル0.6モルのみを溶解した水溶液を用いて、実施例38と同様にして沈殿を析出させた。次いで中和当量の1.2倍のアンモニア水を加え、次いで四塩化チタン0.4モルを溶解した水溶液(溶液C)を加えて沈殿を析出させ、得られた沈殿を溶液とともに0.12MPa、 $110^\circ\text{C}$ で2時間水熱処理して熟成した。その後実施例38と同様にして複合酸化物粉末を調製した。

## 【0381】

この複合酸化物粉末をFE-TEMで観察し、またEPMAで分析したところ、粒径約 $10\mu\text{m}$ の凝集粒子からなっていた。そして $\text{Al}_2\text{O}_3$ が凝集粒子の内部に多く分布し、 $\text{ZrO}_2$ は凝集粒子の表面側に多く分布していた。

## 【0382】

この複合酸化物粉末を用い、実施例38と同様にして触媒を調製した。

## 【0383】

## (実施例45)

溶液Aから沈殿を析出させた後に熟成を行わなかったこと、及び溶液Bの添加後にも熟成を行わなかったこと以外は実施例38と同様にして複合酸化物粉末を調製した。この複合酸化物粉末をFE-TEMで観察し、またEPMAで分析したところ、粒径約 $10\mu\text{m}$ の凝集粒子からなっていた。そして $\text{Al}_2\text{O}_3$ が凝集粒子の内部に多く分布し、 $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ は凝集粒子の表面側に多く分布していた。

## 【 0 3 8 4 】

この複合酸化物粉末を用い、実施例38と同様にして触媒を調製した。

## 【 0 3 8 5 】

## (実施例46)

溶液Aと溶液Bを混合した水溶液にアンモニア水を加えて沈殿を析出させ、これに対して実施例38と同様に熟成を行ったこと以外は実施例38と同様にして複合酸化物粉末を調製した。この複合酸化物粉末をFE-TEMで観察し、またEPMAで分析したところ、粒径約 $10\mu\text{m}$ の凝集粒子からなっていた。そして  $\text{Al}_2\text{O}_3$ が凝集粒子の表面側に多く分布し、 $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ は凝集粒子の内部に多く分布していた。

## 【 0 3 8 6 】

この複合酸化物粉末を用い、実施例38と同様にして触媒を調製した。

## 【 0 3 8 7 】

## (実施例47)

溶液Aとして硝酸アルミニウム9水和物1モル、オキシ硝酸ジルコニル 0.6モル及び四塩化チタン 0.4モルを溶解した水溶液を用い、溶液Bとして硝酸アルミニウム9水和物1モルを溶解した水溶液を用いたこと以外は実施例38と同様にして複合酸化物粉末を調製した。この複合酸化物粉末をFE-TEMで観察し、またEPMAで分析したところ、粒径約 $10\mu\text{m}$ の凝集粒子からなっていた。そして  $\text{Al}_2\text{O}_3$ が凝集粒子の表面側に多く分布し、 $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ は凝集粒子の内部に多く分布していた。

## 【 0 3 8 8 】

この複合酸化物粉末を用い、実施例38と同様にして触媒を調製した。

## 【 0 3 8 9 】

## (実施例48)

溶液Aとして硝酸アルミニウム9水和物1モル、オキシ硝酸ジルコニル 0.6モル及び四塩化チタン 0.4モルを溶解した水溶液を用い、溶液Bとして硝酸アルミニウム9水和物1モルを溶解した水溶液を用い、溶液Aから沈殿を析出させた後に熟成を行わなかったこと以外は実施例38と同様にして複合酸化物粉末を調製した。この複合酸化物粉末をFE-TEMで観察し、またEPMAで分析したところ、粒径約

10  $\mu$  m の凝集粒子からなっていた。そして  $\text{Al}_2\text{O}_3$  が凝集粒子の表面側に多く分布し、 $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$  は凝集粒子の内部に多く分布していた。

【0390】

この複合酸化物粉末を用い、実施例38と同様にして触媒を調製した。

【0391】

(実施例49)

溶液Aとして硝酸アルミニウム9水和物1モル及び硝酸ランタン6水和物0.03モルを溶解した水溶液を用い、溶液Bとしてオキシ硝酸ジルコニル 0.6モル、四塩化チタン 0.4モル及び硝酸アルミニウム9水和物1モルを溶解した水溶液を用いたこと以外は実施例38と同様にして複合酸化物粉末を調製した。この複合酸化物粉末をFE-TEMで観察し、またEPMAで分析したところ、粒径約10  $\mu$  m の凝集粒子からなっていた。そして  $\text{Al}_2\text{O}_3$  が凝集粒子の内部に多く分布し、 $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$  は凝集粒子の表面側に多く分布していた。

【0392】

この複合酸化物粉末を用い、実施例38と同様にして触媒を調製した。

【0393】

(比較例11)

溶液Aと溶液Bを混合した水溶液にアンモニア水を加えて沈殿を析出させ、これに対して熟成を行わなかったこと以外は実施例38と同様にして複合酸化物粉末を調製した。この複合酸化物粉末では、各酸化物の一次粒子がほぼ均一に分散した凝集粒子から構成されている。そして凝集粒子は、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  一次粒子と  $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$  一次粒子とがほぼ均一に分散してなり、表面側から内部までほぼ均一な金属分布となっていた。

【0394】

そしてこの複合酸化物粉末を用い、実施例38と同様にして触媒を調製した。

【0395】

<試験例>

実施例38～49及び比較例11の触媒を評価装置にそれぞれ装填し、表15に示すLean/Richモデルガスを交互に30秒間ずつ流しながら、600℃で5時間保持する硫

黄被毒耐久試験を行った。

【0396】

【表15】

	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> (%)	CO (%)	NO (ppm)	CO <sub>2</sub> (%)	O <sub>2</sub> (%)	H <sub>2</sub> O (%)	N <sub>2</sub>
Rich	0.34	5.60	0.005	11	—	3	残部
lean	0.07	—	0.08	11	6.63	3	残部

【0397】

また実施例38～49及び比較例11の触媒を評価装置にそれぞれ装填し、表16に示すLean/RichモデルガスをRich4分間—Lean1分間の変動雰囲気下にて、800℃で5時間保持する耐熱耐久試験を行った。

【0398】

【表16】

	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> (%)	CO (%)	CO <sub>2</sub> (%)	SO <sub>2</sub> (%)	H <sub>2</sub> (%)	O <sub>2</sub> (%)	H <sub>2</sub> O (%)	N <sub>2</sub>
Rich	0.48	0.1	10	0.1	1.5	—	3	残部
lean	0.45	0.1	10	0.096	—	7.7	3	残部

【0399】

そして硫黄被毒耐久試験後及び耐熱耐久試験後の各触媒を常圧固定床流通反応装置にそれぞれ装填し、表17に示すモデルガスを流しながら300℃、400℃及び500℃の各温度におけるNO<sub>x</sub>吸蔵量を測定した。詳しくは、先ずリッチガスにて前処理後に、Leanガスを各温度で50L/分流通させて酸化処理し、その後3秒間Richガスを流通させ、さらにLeanガスに切り替え、その間の触媒出ガス中のNO<sub>x</sub>濃度をそれぞれ測定した。

【0400】

【表17】

	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> (%)	CO (%)	CO <sub>2</sub> (%)	NO (%)	H <sub>2</sub> (%)	O <sub>2</sub> (%)	H <sub>2</sub> O (%)	N <sub>2</sub>
Rich	0.21	0.69	10	0.17	1.5	0.18	3	残部
Lean	0.20	0.08	10	0.16	—	6.7	3	残部

【0401】

そして図3の塗りつぶし部分の面積から、リッチスパイク後NO<sub>x</sub>吸蔵量（以下

RSNO<sub>x</sub> 吸蔵量という) を算出した。結果を表18に示す。なおRSNO<sub>x</sub> 吸蔵量が多いほど実車走行におけるNO<sub>x</sub> 浄化性能が高いことがわかっているので、RSNO<sub>x</sub> 吸蔵量をNO<sub>x</sub> 浄化性能の主たる指標とした。

## 【0402】

また初期と耐熱耐久試験後の各触媒について BET比表面積を測定し、結果を表18に示す。

## 【0403】

<評価>

## 【0404】

【表18】

	RSNO <sub>x</sub> 吸蔵量 (μmol/0.5g-Cat)						BET比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	
	硫黄被毒耐久試験後			耐熱耐久試験後			初 期	耐久後
	300℃	400℃	500℃	400℃	500℃	600℃		
実施例38	22	51	36	24	40	26	298	165
実施例39	19	48	33	25	38	25	300	154
実施例40	19	50	32	23	36	25	295	160
実施例41	20	48	31	24	37	25	290	150
実施例42	17	45	30	22	35	26	302	161
実施例43	16	46	32	24	39	23	288	145
実施例44	15	44	33	22	41	26	295	148
実施例45	15	43	31	21	39	24	285	136
実施例46	16	46	30	22	38	24	279	140
実施例47	23	52	36	26	43	23	285	155
実施例48	20	47	34	25	36	26	287	152
実施例49	23	52	33	24	42	27	292	168
比較例11	12	38	27	19	30	20	274	127

## 【0405】

表18より、各実施例の触媒は比較例11の触媒に比べて耐熱耐久試験による比表面積の低下度合いが小さく、耐熱性に優れていることが明らかである。この効果は、凝集粒子の内部と表面側で金属元素の分布が異なること、及び熟成したことに起因している。

## 【0406】

また実施例38～40及び実施例47～49の比較から、実施例38と実施例47及び実施例49が特にRSNO<sub>x</sub> 吸蔵量が多く、沈殿の熟成処理は沈殿の析出の度にそれぞれ行うのが最も好ましいことがわかる。さらに比表面積を比較すると、実施例38～39

が実施例40より好ましいので、沈殿した  $\text{Al}_2\text{O}_3$  前駆体を熟成することが好ましいことがわかる。これから、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  粒子は他の粒子との固相反応性が低く、他の粒子間に存在して障壁として作用することで比表面積を確保していることが示唆される。

## 【 0 4 0 7 】

また実施例38と実施例49の比較から、溶液A中にAlとLaを含む場合には担体の耐熱性がさらに向上し、活性も向上することがわかる。

## 【 0 4 0 8 】

また、硫黄被毒試験後の活性は比表面積が大きな担体を用いるほど高くなる傾向が認められる。このことは、高比表面積とすることにより担体に含まれる  $\text{TiO}_2$  あるいは  $\text{ZrO}_2$ - $\text{TiO}_2$  固溶体中の耐硫黄被毒性が高い成分の分散性が高まり、粒成長が抑制された結果、耐硫黄被毒性が向上したと考えられる。

## 【 0 4 0 9 】

さらに、各実施例の触媒の耐熱耐久試験後の  $\text{RSNO}_x$  吸蔵量は比較例11より多く、担体の耐熱性の向上が触媒活性の耐久性に大きく寄与していることがわかる。これは、担体の耐熱性の向上により貴金属及び  $\text{NO}_x$  吸蔵材の粒成長が抑制されたこと、及び担体と  $\text{NO}_x$  吸蔵材との固相反応を抑制する成分である  $\text{TiO}_2$  あるいは  $\text{ZrO}_2$ - $\text{TiO}_2$  固溶体の担体内部での分散性が改善され、その結果担体と  $\text{NO}_x$  吸蔵材との固相反応が抑制されたことに起因すると考えられる。

## (7) ゼオライト層をもつ排ガス浄化用触媒

実施例50～62及び比較例12～13に用いた複合酸化物粉末を製造するのに用いた水溶液の組成を表19に示す。

## 【 0 4 1 0 】

【表19】

	上 層					下 層
	溶液 A		溶液 B		ZSM-5 混合	
	モル比	熟成	モル比	熟成		
実施例50	Al/Ce=0.2/1	—	Al =0.2	—	—	ZSM-5
実施例51	Al/Ce=0.2/1	—	Al/La=0.2/0.006	—	—	ZSM-5
実施例52	Al/La=0.2/0.006	—	Al/Ce=0.2/1	—	—	ZSM-5
実施例53	Al/Ce=0.2/1	有	Al =0.2	—	—	ZSM-5
実施例54	Al/Ce=0.2/1	有	Al =0.2	有	—	ZSM-5
実施例55	Al/Ce=0.2/1	有	Al/La=0.2/0.006	—	—	ZSM-5
実施例56	Al/La=0.2/0.006	有	Al/Ce=0.2/1	—	—	ZSM-5
実施例57	Al/Ce=0.1/1	—	Al =0.3	—	—	ZSM-5
実施例58	Al/Ce=0.3/1	—	Al =0.1	—	—	ZSM-5
実施例59	Al/Ce=0.5/1	—	Al =0.5	—	—	ZSM-5
実施例60	Al/Ce=0.4/1	—	Al =1	—	—	ZSM-5
実施例61	Al/Ce= 1/1	—	Al =0.4	—	—	ZSM-5
実施例62	Al/Ce=0.2/1	—	Al =0.2	—	有	—
比較例12	Ce=0.25	—	—	—	—	ZSM-5
比較例13	Al/Ce=0.2/1	—	Al =0.2	—	—	—

【0411】

(実施例50)

図4に本実施例の排ガス浄化用触媒の模式的な拡大断面図を示す。この触媒は、コーゼライト製のハニカム基材3と、ハニカム基材3の表面に形成されたゼオライトからなる下層4と、下層4の表面に形成された $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ 複合酸化物よりなる上層5とから構成され、上層5にPtとRhが担持されている。以下、この触媒の製造方法を説明して、構成の詳細な説明に代える。

【0412】

ZSM-5（モル比Si/Al=1900）100gと、ZSM-5に対して乾燥後の $\text{SiO}_2$ としての固形分で10重量%となる量のシリカゾルと、純水120gとを混合粉碎してスラリーを調製した。そしてコーゼライト製モノリスハニカム基材1（400セル/インチ）を用意し、このスラリーを180g/Lコートして110℃で通風乾燥した後、600℃で1時間焼成して下層2を形成した。必要に応じてコート過程は繰り返し行った。

【0413】

次に、硝酸アルミニウム9水和物0.2モルと、硝酸セリウム6水和物1.0モルと、30重量%過酸化水素水（ $\text{H}_2\text{O}_2$ として1.1モル含有） $31\text{cm}^3$ を純水 $1500\text{cm}^3$ に溶解して溶液Aを調製した。また硝酸アルミニウム9水和物0.2モルを純水250c

$\text{m}^3$ に溶解して溶液Bを調製した。さらに  $\text{NH}_3$ を全ての硝酸根を中和できる量の 1.2倍モル含む水溶液を $500\text{cm}^3$ 調製し、これを中和溶液とした。

#### 【0414】

ビーカー中に中和溶液を入れ、メカニカルスターラ及びホモジナイザにて攪拌しながら溶液Aを加え、そのまま1時間攪拌後、溶液Bを加えてさらに1時間攪拌した。得られた酸化物前駆体を大気中にて  $300^\circ\text{C}$ で3時間乾燥し、さらに  $500^\circ\text{C}$ で1時間仮焼した。得られた粉末を大気中にて  $600^\circ\text{C}$ で5時間焼成し、湿式ボールミルにてメジアン径 $D_{50}=10\mu\text{m}$ に粉碎して複合酸化物粉末を得た。

#### 【0415】

この複合酸化物粉末をFE-TEMで観察したところ、平均直径7nmの微細粒子が凝集した凝集粒子からなっていた。またEPMAで分析したところ、凝集粒子は内部に $\text{CeO}_2$ が多く、表面に $\text{Al}_2\text{O}_3$ が多く存在していた。またEPMAによる分析の結果、表面側の $\text{Al}_2\text{O}_3$ 量は全 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 量の65mol%であり、内部の $\text{CeO}_2$ 量は全 $\text{CeO}_2$ 量の70mol%であった。

#### 【0416】

この複合酸化物粉末74gと、活性アルミナ粉末（比表面積  $190\text{m}^2/\text{g}$ ）120g、硝酸アルミニウム6水和物20.8g、擬ペーマイト3.6g、純水190gとを混合粉碎して、メジアン径 $D_{50}=7\mu\text{m}$ のスラリーを調製した。このスラリーを、下層2が形成されたハニカム基材1の表面に  $160\text{g}/\text{L}$ コートし、 $110^\circ\text{C}$ で通風乾燥した後、 $600^\circ\text{C}$ で1時間焼成して上層3を形成した。必要に応じてコート過程は繰り返し行った。

#### 【0417】

その後、ジニトロジアンミン白金水溶液を用いてPtを  $1.5\text{g}/\text{L}$ 担持し、硝酸ロジウム水溶液を用いてRhを  $0.3\text{g}/\text{L}$ 担持して本実施例の触媒を得た。

#### 【0418】

##### (実施例51)

硝酸アルミニウム9水和物0.2モルと硝酸ランタン9水和物0.006モルを純水 $250\text{cm}^3$ に溶解した溶液Bを用いたこと以外は、実施例50と同様にして複合酸化物粉末を調製した。この複合酸化物粉末をFE-TEMで観察したところ、平均直径7nm

の微細粒子が凝集した凝集粒子からなっていた。またEPMAで分析したところ、凝集粒子は内部に $\text{CeO}_2$ が多く、表面に $\text{Al}_2\text{O}_3$ が多く存在していた。

【0419】

この複合酸化物粉末を用い、実施例50と同様にして触媒を調製した。

【0420】

(実施例52)

硝酸アルミニウム9水和物 0.2モルと硝酸ランタン9水和物 0.006モルを純水  $250\text{cm}^3$  に溶解した溶液Aと、硝酸アルミニウム9水和物 0.2モルと硝酸セリウム6水和物 1.0モルと30重量%過酸化水素水 ( $\text{H}_2\text{O}_2$ として 1.1モル含有)  $31\text{cm}^3$  を純水  $1500\text{cm}^3$  に溶解した溶液Bを用いたこと以外は、実施例50と同様にして複合酸化物粉末を調製した。この複合酸化物粉末をFE-TEMで観察したところ、平均直径7nmの微細粒子が凝集した凝集粒子からなっていた。またEPMAで分析したところ、凝集粒子は表面側に $\text{CeO}_2$ が多く、内部に $\text{Al}_2\text{O}_3$ が多く存在していた。

【0421】

この複合酸化物粉末を用い、実施例50と同様にして触媒を調製した。

【0422】

(実施例53)

ビーカー中に実施例50と同様の溶液Aの硝酸根を中和できる量の1.2倍モルの $\text{NH}_3$ を含む中和溶液 $400\text{cm}^3$ を入れ、メカニカルスターラ及びホモジナイザにて攪拌しながら実施例1と同様の溶液Aを加え、そのまま1時間攪拌後、得られた酸化物前駆体に対して0.12MPa、 $110^\circ\text{C}$ で2時間水熱処理する熟成処理を行った。

【0423】

そこへ実施例50と同様の溶液Bの硝酸根を中和できる量の1.2倍モルの $\text{NH}_3$ を含むアンモニア水を加え、攪拌しながら実施例50と同様の溶液Bを添加して1時間攪拌した。得られた酸化物前駆体を大気中にて $300^\circ\text{C}$ で3時間乾燥し、さらに $500^\circ\text{C}$ で1時間仮焼した。得られた粉末を大気中にて $600^\circ\text{C}$ で5時間焼成し、湿式ボールミルにてメジアン径 $D_{50} \approx 10\mu\text{m}$ に粉碎して複合酸化物粉末を得た。

【0424】

この複合酸化物粉末をFE-TEMで観察したところ、平均直径9nmの微細粒子が凝

集した凝集体からなっていた。またEPMAで分析したところ、内部に $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ 複合酸化物が多く、表面に $\text{Al}_2\text{O}_3$ が多く存在した。

【0425】

上記の複合酸化物粉末を用い、実施例50と同様の下層4をもつハニカム基材3の表面に実施例50と同様にコートして上層5を形成した。

【0426】

(実施例54)

溶液Bを添加して1時間攪拌後、得られた酸化物前駆体に対して0.12MPa、110℃で2時間水熱処理する熟成処理を行ったこと以外は実施例53と同様にして複合酸化物粉末を調製した。この複合酸化物粉末をFE-TEMで観察したところ、平均直径9nmの微細粒子が凝集した凝集体からなっていた。またEPMAで分析したところ、内部に $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ 複合酸化物が多く、表面に $\text{Al}_2\text{O}_3$ が多く存在した。

【0427】

この複合酸化物粉末を用い、実施例53と同様にして触媒を調製した。

【0428】

(実施例55)

硝酸アルミニウム9水和物0.2モルと硝酸ランタン9水和物0.006モルを純水250 $\text{cm}^3$ に溶解した溶液Bを用いたこと以外は、実施例53と同様にして複合酸化物粉末を調製した。この複合酸化物粉末をFE-TEMで観察したところ、平均直径9nmの微細粒子が凝集した凝集体からなっていた。またEPMAで分析したところ、内部に $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ 複合酸化物が多く、表面に $\text{Al}_2\text{O}_3$ が多く存在した。

【0429】

この複合酸化物粉末を用い、実施例53と同様にして触媒を調製した。

【0430】

(実施例56)

硝酸アルミニウム9水和物0.2モルと硝酸ランタン9水和物0.006モルを純水250 $\text{cm}^3$ に溶解した溶液Aと、硝酸アルミニウム9水和物0.2モルと硝酸セリウム6水和物1.0モルと30重量%過酸化水素水( $\text{H}_2\text{O}_2$ として1.1モル含有)31 $\text{cm}^3$ を純水1500 $\text{cm}^3$ に溶解した溶液Bを用いたこと以外は実施例53と同様にして複合酸

化物粉末を調製した。この複合酸化物粉末をFE-TEMで観察したところ、平均直径 9 nmの微細粒子が凝集した凝集体からなっていた。またEPMAで分析したところ、表面側に $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{CeO}_2$ 複合酸化物が多く、内部に $\text{Al}_2\text{O}_3$ が多く存在した。

## 【 0 4 3 1 】

この複合酸化物粉末を用い、実施例53と同様にして触媒を調製した。

## 【 0 4 3 2 】

## (実施例57)

硝酸アルミニウム 9 水和物 0.1モルと硝酸セリウム 6 水和物 1.0モルと30重量 %過酸化水素水 ( $\text{H}_2\text{O}_2$ として 1.1モル含有)  $31\text{cm}^3$ を純水  $1500\text{cm}^3$ に溶解した溶液 Aを用い、硝酸アルミニウム 9 水和物 0.3モルを純水 $250\text{cm}^3$ に溶解した溶液 Bを用いたこと以外は実施例50と同様にして複合酸化物粉末を調製した。この複合酸化物粉末をFE-TEMで観察したところ、平均直径 7 nmの微細粒子が凝集した凝集体からなっていた。またEPMAで分析したところ、内部に $\text{CeO}_2$ が多く、表面に  $\text{Al}_2\text{O}_3$ が多く存在した。

## 【 0 4 3 3 】

この複合酸化物粉末を用い、実施例50と同様にして触媒を調製した。

## 【 0 4 3 4 】

## (実施例58)

硝酸アルミニウム 9 水和物 0.3モルと硝酸セリウム 6 水和物 1.0モルと30重量 %過酸化水素水 ( $\text{H}_2\text{O}_2$ として 1.1モル含有)  $31\text{cm}^3$ を純水  $1500\text{cm}^3$ に溶解した溶液 Aを用い、硝酸アルミニウム 9 水和物 0.1モルを純水 $250\text{cm}^3$ に溶解した溶液 Bを用いたこと以外は実施例50と同様にして複合酸化物粉末を調製した。この複合酸化物粉末をFE-TEMで観察したところ、平均直径 7 nmの微細粒子が凝集した凝集体からなっていた。またEPMAで分析したところ、内部に $\text{CeO}_2$ が多く、表面に  $\text{Al}_2\text{O}_3$ が多く存在した。

## 【 0 4 3 5 】

この複合酸化物粉末を用い、実施例50と同様にして触媒を調製した。

## 【 0 4 3 6 】

## (実施例59)

硝酸アルミニウム 9 水和物 0.5 モルと硝酸セリウム 6 水和物 1.0 モルと 30 重量 % 過酸化水素水 ( $\text{H}_2\text{O}_2$  として 1.1 モル含有)  $31\text{cm}^3$  を純水  $1500\text{cm}^3$  に溶解した溶液 A を用い、硝酸アルミニウム 9 水和物 0.5 モルを純水  $250\text{cm}^3$  に溶解した溶液 B を用いたこと以外は実施例 50 と同様にして複合酸化物粉末を調製した。この複合酸化物粉末を FE-TEM で観察したところ、平均直径 7 nm の微細粒子が凝集した凝集体からなっていた。また EPMA で分析したところ、内部に  $\text{CeO}_2$  が多く、表面に  $\text{Al}_2\text{O}_3$  が多く存在した。

## 【 0 4 3 7 】

この複合酸化物粉末を用い、実施例 50 と同様にして触媒を調製した。

## 【 0 4 3 8 】

## (実施例 60)

硝酸アルミニウム 9 水和物 0.4 モルと硝酸セリウム 6 水和物 1.0 モルと 30 重量 % 過酸化水素水 ( $\text{H}_2\text{O}_2$  として 1.1 モル含有)  $31\text{cm}^3$  を純水  $1500\text{cm}^3$  に溶解した溶液 A を用い、硝酸アルミニウム 9 水和物 1.0 モルを純水  $250\text{cm}^3$  に溶解した溶液 B を用いたこと以外は実施例 50 と同様にして複合酸化物粉末を調製した。この複合酸化物粉末を FE-TEM で観察したところ、平均直径 7 nm の微細粒子が凝集した凝集体からなっていた。また EPMA で分析したところ、内部に  $\text{CeO}_2$  が多く、表面に  $\text{Al}_2\text{O}_3$  が多く存在した。

## 【 0 4 3 9 】

この複合酸化物粉末を用い、実施例 50 と同様にして触媒を調製した。

## 【 0 4 4 0 】

## (実施例 61)

硝酸アルミニウム 9 水和物 1.0 モルと硝酸セリウム 6 水和物 1.0 モルと 30 重量 % 過酸化水素水 ( $\text{H}_2\text{O}_2$  として 1.1 モル含有)  $31\text{cm}^3$  を純水  $1500\text{cm}^3$  に溶解した溶液 A を用い、硝酸アルミニウム 9 水和物 0.4 モルを純水  $250\text{cm}^3$  に溶解した溶液 B を用いたこと以外は実施例 50 と同様にして複合酸化物粉末を調製した。この複合酸化物粉末を FE-TEM で観察したところ、平均直径 7 nm の微細粒子が凝集した凝集体からなっていた。また EPMA で分析したところ、内部に  $\text{CeO}_2$  が多く、表面に  $\text{Al}_2\text{O}_3$  が多く存在した。

## 【 0 4 4 1 】

この複合酸化物粉末を用い、実施例50と同様にして触媒を調製した。

## 【 0 4 4 2 】

## (実施例62)

実施例50で調製したと同様の複合酸化物粉末74 g と、活性アルミナ粉末（比表面積  $190\text{m}^2/\text{g}$ ） 120 g、硝酸アルミニウム 6 水和物20.8 g、擬ペーマイト 3.6 g、ZSM-5（モル比Si/Al=1900） 218 g、ZSM-5に対して乾燥後の $\text{SiO}_2$ 固形分が10重量%となる量のシリカゾルと、純水 452 g とを混合粉碎して、メジアン径  $D50 = 7\ \mu\text{m}$ のスラリーを調製した。そして実施例50と同様のハニカム基材 3 を用意し、このスラリーを  $340\text{g/L}$  コートして  $110^\circ\text{C}$  で通風乾燥した後、 $600^\circ\text{C}$  で1時間焼成して担体層を形成した。必要に応じてコート過程は繰り返し行った。

## 【 0 4 4 3 】

この触媒では、下層 4 は形成されていない。

## 【 0 4 4 4 】

## (比較例12)

硝酸セリウム 6 水和物0.25モルと30重量%過酸化水素水（ $\text{H}_2\text{O}_2$ として 1.1モル含有）  $31\text{cm}^3$ を純水 $50000\text{cm}^3$ に溶解した溶液のみを中和溶液に一度に添加したこと以外は実施例50と同様にして酸化物粉末を調製した。この複合酸化物粉末では、 $\text{CeO}_2$ 一次粒子が凝集した凝集粒子から構成され、表面側から内部までほぼ均一な金属分布となっていた。

## 【 0 4 4 5 】

そしてこの複合酸化物粉末を用い、実施例50と同様にして触媒を調製した。すなわち比較例12の触媒では、上層 5 に  $\text{Al}_2\text{O}_3$ が含まれていない。

## 【 0 4 4 6 】

## (比較例13)

下層 4 を形成せず、ハニカム基材 3 の表面に直接上層 5 を形成したこと以外は実施例50と同様にして複合酸化物粉末を調製した。この複合酸化物粉末では、各酸化物又は複合酸化物の一次粒子がほぼ均一に分散した凝集粒子から構成されて

いる。そして凝集粒子は、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 一次粒子と、 $\text{CeO}_2$ 一次粒子とがほぼ均一に分散してなり、表面側から内部までほぼ均一な金属分布となっていた。

## 【0447】

そしてこの複合酸化物粉末を用い、実施例50と同様にして触媒を調製した。つまりこの触媒では、ゼオライトが含まれていない。

## 【0448】

## ＜試験・評価＞

それぞれの触媒を  $35\text{cm}^3$  のテストピースサイズ（直径20mm、長さ41mm）に切り出し、表5に示したLean/Richモデルガスを交互に10秒間ずつ流しながら、900℃で10時間保持する耐久試験を行った。総流量は20L/分である。次いで耐久試験後の各触媒に表12に示したLean/Richモデルガスを交互に1秒間ずつ流しながら、昇温速度10℃/分で昇温させ、その間の定常浄化性能をそれぞれ測定した。そして $\text{NO}_x$ 、CO及び $\text{C}_3\text{H}_8$ の50%浄化温度を算出し、結果を表20に示す。また触媒の早期着火性能を比較するため、500℃に加熱したLeanモデルガスを触媒に一気に流通させ、流通開始から1分間のHC平均排出量を測定し、結果を表20に示す。

## 【0449】

【表20】

	50%浄化温度 (℃)			HC平均排出量 (ppm/秒)
	$\text{NO}_x$	CO	$\text{C}_3\text{H}_8$	
実施例50	220	224	229	245
実施例51	217	221	227	234
実施例52	222	225	231	254
実施例53	216	221	226	238
実施例54	205	210	215	210
実施例55	208	209	216	220
実施例56	219	223	227	242
実施例57	225	228	234	262
実施例58	224	225	232	275
実施例59	226	227	236	291
実施例60	227	230	239	311
実施例61	226	229	236	308
実施例62	221	224	232	258
比較例12	230	232	240	350
比較例13	219	224	230	300

## 【0450】

比較例13の触媒は比較例12の触媒より低温活性が高いことから、本発明の製造

方法により調製された複合酸化物粉末からなる担体層をもつ触媒は、 $\text{CeO}_2$ のみからなる担体層をもつ触媒より浄化活性に優れている。またHC平均排出量も少ないことから、早期に活性化していることがわかる。しかしHC平均排出量は実施例に比べるとまだ多く、さらに低減する必要がある。

## 【 0 4 5 1 】

そして実施例50と比較例13との比較より、ゼオライトからなる下層を形成することによりHC平均排出量が大幅に向上していることがわかり、これは触媒が活性化温度まで上昇する間にHCが下層に吸着されたためである。

## 【 0 4 5 2 】

また実施例50と実施例62及び比較例13の比較から、ゼオライトは複合酸化物粉末と混合してもその効果が認められるものの、上層よりも下層とすることが好ましいことが明らかである。

## 【 0 4 5 3 】

さらに実施例50, 53, 54あるいは実施例51, 55, 56の比較から、酸化物前駆体に熟成処理を加えることによって活性が向上していることがわかる。この理由は明らかではないが、熟成処理によって一次粒子表面が安定化され、凝集による粒成長が抑制されて触媒金属との接触界面がより多く保持できるためと推察される。

## 【 0 4 5 4 】

また実施例51, 52及び比較例12の比較より、沈殿を得る順序には最適な順序が存在する可能性があるが、いずれの順序で調製しても比較例12より高活性であることは明らかである。そして実施例51の触媒は実施例50より活性が向上しており、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{La}_2\text{O}_3$ を含むことがさらに好ましいことも明らかである。

## 【 0 4 5 5 】

なお、実施例50及び実施例57～61の比較より、複合酸化物粉末の金属の組成比には最適範囲があり、Al : Ceのモル比で1 : 0.5～1 : 10、好ましくは1 : 1～1 : 5とすることが好ましいこともわかる。

## 【 0 4 5 6 】

## 【発明の効果】

すなわち本発明の複合酸化物によれば、複合酸化物を構成する各金属元素の特徴が最大に発現され、排ガス浄化用触媒の担体としてきわめて有用である。そしてこの複合酸化物を担体として用いた排ガス浄化用触媒によれば、1000℃もの高温で耐久試験を行っても活性の低下が少なく、耐熱性と耐硫黄被毒性などに優れている。また排ガス中の有害成分を低温域から効率よく浄化することができる。

【 0 4 5 7 】

そして本発明の製造方法によれば、このような特徴をもつ複合酸化物及び排ガス浄化用触媒を容易にかつ安定して製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明の実施例 1 で調製された複合酸化物の構成を示す模式的な説明図である。

【図 2】 比較例 1 で調製された複合酸化物の構成を示す模式的な説明図である。

【図 3】 リッチスパイク後 $\text{NO}_x$  吸蔵量の評価法を説明する説明図である。

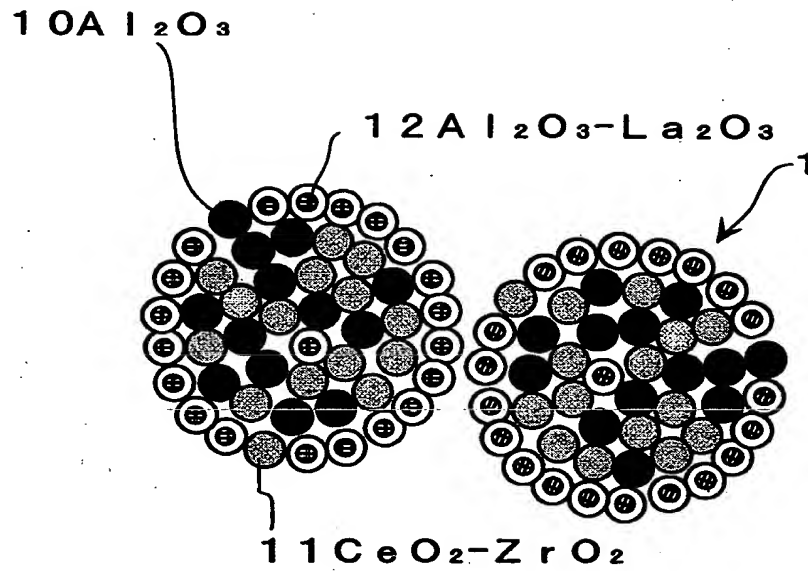
【図 4】 本発明の一実施例の排ガス浄化用触媒の模式的拡大断面図である。

【符号の説明】

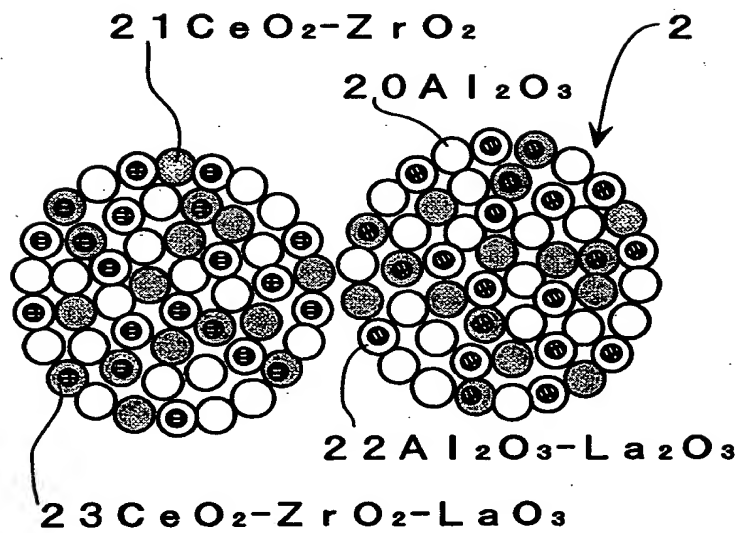
- |   |   |
|---|---|
| 1 : 凝集粒子                                  | 10 : 一次粒子 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )                       |
| 11 : 一次粒子 ( $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ ) | 12 : 一次粒子 ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ ) |
| 3 : ハニカム基材                                | 4 : 下層                      5 : 上層                          |

【書類名】 図面

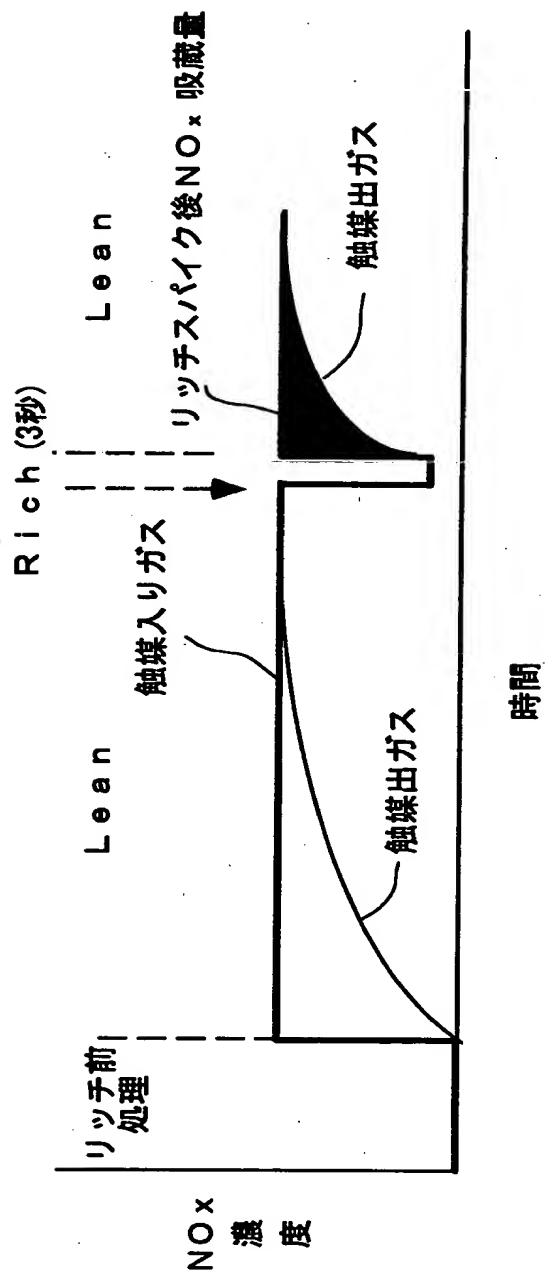
【図1】



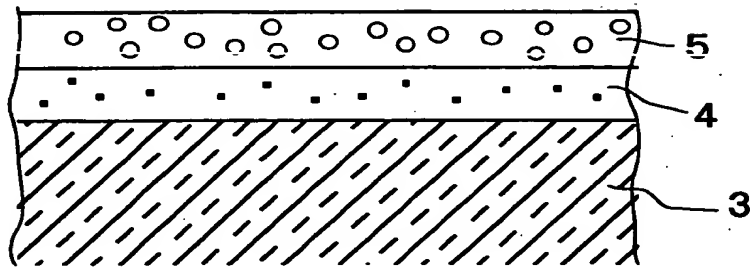
【図2】



【図3】



【図 4】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 複合酸化物を構成する各金属元素の特徴が最大に発現され、排ガス浄化用触媒の担体として有用な複合酸化物とする。

【解決手段】 金属の酸塩の水溶液を複数種類用意し、酸塩の全量を中和可能なアルカリ水溶液中に複数の酸塩を逐次添加して沈殿物を生成し、沈殿物を焼成する。これにより粒径が $20\mu\text{m}$ 以下の凝集粒子中に例えば  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CeO}_2$  及び  $\text{ZrO}_2$  からなる酸化物又は固溶体が $50\text{nm}$ 以下の微粒子として分散し、凝集粒子は表面と内部とで金属元素の分布が異なる複合酸化物を製造する。

例えば表面に  $\text{Al}_2\text{O}_3$  が多い構成とすれば、 $\text{CeO}_2$  の表面濃度が低下するため、触媒としてRhを担持した場合にRhの劣化を抑制することができる。またAlとLaを含む水溶液から沈殿させれば、 $\text{La}_2\text{O}_3$  は  $\text{Al}_2\text{O}_3$  のみに含まれ  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の耐熱性が向上するとともに、 $\text{CeO}_2$  -  $\text{ZrO}_2$  に固溶して酸素吸蔵放出能が低下するのを抑制できる。

【選択図】 図1

特2001-164444

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000003609]

1. 変更年月日 1990年 9月 6日

[変更理由] 新規登録

住 所 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1  
氏 名 株式会社豊田中央研究所